PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7 :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/12588
C08G 77/388, 18/28, 18/67, C08F 290/06, A61K 7/06	A1	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. März 2000 (09.03.00)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/06234

(22) Internationales Anmeldedatum: 25. August 1999 (25.08.99)

(30) Prioritätsdaten:

198 38 852.7	26. August 1998 (26.08.98)	DE
199 23 276.8	20. Mai 1999 (20.05.99)	DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D–67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: NGUYEN KIM, Son [DE/DE]; Zedernweg 9, D–69502 Hemsbach (DE). SANNER, Axel [DE/DE]; Lorscher Ring 2c, D–67227 Frankenthal (DE). SCHEHLMANN, Volker [DE/DE]; Ostring 12, D–67105 Schifferstadt (DE).

(74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Reitstötter, Kinzebach & Partner, Ludwigsplatz 4, D–67059 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: URETHANE(METH)ACRYLATES CONTAINING SILOXANE GROUPS AND ABLE TO UNDERGO FREE–RADICAL POLYMERISATION

(54) Bezeichnung: RADIKALISCH POLYMERISIERBARE, SILOXANGRUPPENHALTIGE URETHAN(METH)ACRYLATE UND POLYMERE AUF DEREN BASIS

(57) Abstract

The invention relates to urethane(meth)acrylates containing siloxane groups and able to undergo free–radical polymerization, which contain: a) at least one compound containing at least one active hydrogen atom and at least one α,β–ethylenically unsaturated double bond able to undergo free–radical polymerization per molecule; b) at least one diisocyanate; c) at least one compound which contains two active hydrogen atoms per molecule; and d) at least one compound containing at least one active hydrogen atom and at least one siloxane group per molecule. The invention also relates to water–soluble or water–dispersible polymers in which said urethane(meth)acrylates are incorporated by polymerisation, the use of said polymers and cosmetic agents containing said polymers.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft radikalisch polymerisierbare, siloxangruppenhaltige Urethan(meth)acrylate, welche a) wenigstens eine Verbindung, die mindestens ein aktives Wasserstoffatom und mindestens eine radikalisch polymerisierbare, α,β–ethylenisch ungesättigte Doppelbindung pro Molekül enthält, b) wenigstens ein Diisocyanat, c) wenigstens eine Verbindung, die zwei aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthält, d) wenigstens eine Verbindung, die mindestens ein aktives Wasserstoffatom und mindestens eine Siloxangruppe pro Molekül enthält, eingebaut enthalten, wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polymere, die diese Urethan(meth)acrylate einpolymerisiert enthalten, die Verwendung dieser Polymere sowie kosmetische Mittel, die diese Polymere enthalten.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Radikalisch polymerisierbare, siloxangruppenhaltige Urethan(meth)acrylate und Polymere auf deren Basis

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft radikalisch polymerisierbare, siloxangruppenhaltige Urethan(meth)acrylate, wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polymere, die diese einpolymerisiert enthalten, die Verwendung dieser Polymere sowie kosmetische Mittel, die diese Polymere enthalten.

In der Kosmetik werden Polymere mit filmbildenden Eigenschaften zur Festigung, Strukturverbesserung und Formgebung der Haare verwendet. Diese Haarbehandlungsmittel enthalten im Allgemeinen eine Lösung des Filmbildners in einem Alkohol oder einem Gemisch aus Alkohol und Wasser.

Haarfestigungsmittel werden im Allgemeinen in Form von wässrig-alkoholischen Lösungen auf die Haare aufgesprüht. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels werden die Haare an den gegenseitigen Berührungspunkten vom zurückbleibenden Polymer in der gewünschten Form gehalten. Die Polymere sollen einerseits so hydrophil sein, dass sie aus dem Haar ausgewaschen werden können, andererseits aber sollen sie hydrophob sein, damit die mit den Polymeren behandelten Haare auch bei hoher Luftfeuchtigkeit ihre Form behalten und nicht miteinander verkleben. Um eine möglichst effiziente Haarfestigerwirkung zu erzielen, ist es außerdem wünschenswert, Polymere einzusetzen, welche ein relativ hohes Molekulargewicht und eine relativ hohe Glastemperatur (mindestens 15°C) besitzen.

Bei der Formulierung von Haarfestigern ist außerdem zu berücksichtigen, dass aufgrund der Umweltbestimmungen zur Kontrolle der Emission flüchtiger organischer Verbindungen (VOC = volatile organic compounds) in die Atmosphäre eine Verringerung des Alkohol- und Treibmittelgehalts erforderlich ist.

Ein weiterer aktueller Anspruch an Haarbehandlungsmittel ist es, dem Haar ein natürliches Aussehen und Glanz zu verleihen, z. B. auch dann, wenn es sich um von Natur aus besonders kräftiges und/oder dunkles Haar handelt.

Es ist bekannt, Polysiloxane und Polysiloxanderivate, die nicht kovalent an ein Festigerpolymer gebunden sind, als Weichmacherkomponente in Haarpflegemitteln einzusetzen. Da Siliconöle und Polysiloxanderivate mit Festigerpolymeren, die allgemein polare Gruppen enthalten, unverträglich sind, erfordert die Herstellung

stabiler Formulierungen im Allgemeinen den Zusatz weiterer Hilfsstoffe. Häufig kommt es dennoch zu Entmischungen während der Lagerung oder nach Anwendung der Produkte auf den Haaren. Der Anwendungsbereich derartiger Formulierungen ist daher stark eingeschränkt. Um die nachteilige Entmischung zu verhindern, sind Versuche unternommen worden, Polysiloxangruppen kovalent an das Festigerpolymer zu binden.

Die WO-A-97/00664 beschreibt wässrige Nagellacke, die ein vernetztes Acrylharz auf Basis von difunktionellen Urethanacrylat-Oligomeren enthalten. Die mit diesen Harzen erhaltenen Verfilmungen sind weder wasserlöslich noch in Wasser redispergierbar. Eine Verwendung in der Haarkosmetik, insbesondere als Festigerpolymer, wird in diesem Dokument nicht beschrieben. Auch der Einsatz von siloxangruppenhaltigen Urethanacrylaten wird nicht beschrieben.

Die EP-A-408 311 beschreibt die Verwendung Copolymers, das a) ein ethylenisch ungesättigtes, hydrophiles Monomer, b) ein ethylenisch ungesättigtes Monomeren mit Polysiloxangruppen und c) ein ethylenisch ungesättigtes, hydrophobes Monomer eingebaut enthält, in Haarpflegeprodukten.

Die EP-A-412 704 beschreibt ein Haarpflegemittel auf Basis eines Pfropfcopolymers, welches monovalente Siloxan-Polymereinheiten an einem Rückgrat auf Basis eines Vinylpolymers aufweist.

Die WO 93/03703 beschreibt eine Haarsprayzusammensetzung, umfassend: a) ein oberflächenaktives Mittel, b) ein ionisches Harz mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von mindestens 300 000 und c) einen flüssigen Träger. Dabei kann es sich bei dem ionischen Harz um die in der EP-A-412 704 beschriebenen Pfropfcopolymere handeln.

Die EP-A-362 860 beschreibt Alkohol-modifizierte Siliconesterderivate und kosmetische Zusammensetzungen, die diese enthalten.

Keine dieser Publikationen beschreibt Festigerpolymere auf Basis von α,β-ethylenisch ungesättigten Polyurethanen, die zusätzlich wenigstens eine Siloxangruppe aufweisen.

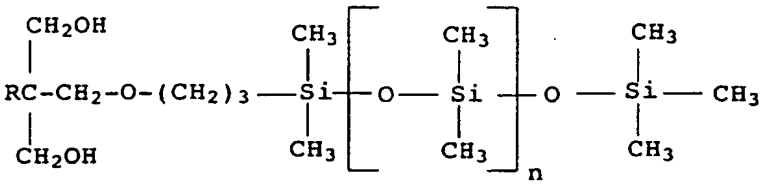
Es ist bekannt, Polyurethane mit filmbildenden Eigenschaften in der Kosmetik einzusetzen. So beschreiben die DE-A-42 25 045 und die WO 94/03515 die Verwendung von wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren, anionischen Polyurethanen als Haarfestiger. Die DE-A-42 41 118 beschreibt die Verwendung von kationischen Polyurethanen und Polyharnstoffen als Hilfsmittel in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen. Diese Polyurethane umfassen keine

Polysiloxangruppen und können die Anforderungen an Haarfestigerpolymere nur teilweise erfüllen. So ist z. B. die Geschmeidigkeit des Haares verbesserungswürdig.

Die EP-A-492 657 beschreibt ein kosmetischen Mittel zur Verwendung in Haut- und Haarpflegeprodukten, welches ein lineares Polysiloxan-Polyoxyalkylen-Blockcopolymer enthält.

Die EP-A-0 389 386 beschreibt Blockcopolymere, die ein Polysiloxandiol, einen Blockcopolyester und ein Diisocyanat eingebaut enthalten. Sie eignen sich zur kontrollierten Freigabe aktiver Inhaltsstoffe.

Die EP-A-277 816 beschreibt Polydimethylsiloxane mit zwei Hydroxylgruppen an einem Kettenende und einer Trimethylsilylgruppe am anderen, der allgemeinen Formel



worin R für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht und n für einen Wert von 0 bis 4 000 steht, sowie damit modifizierte Polyurethane. Die Herstellung dieser siloxanmodifizierten Polyurethane erfolgt durch Polykondensation der Polysiloxane der obigen Formel mit Polyurethanpräpolymeren, die zwei oder mehrere Isocyanatgruppen aufweisen. Radikalisch polymerisierbare siloxangruppenhaltige Polyurethane und Polymere, die diese einpolymerisiert enthalten, werden nicht beschrieben. Eine Anwendung der modifizierten Polyurethane in der Haarkosmetik wird auch nicht beschrieben.

Die EP-A-636 361 beschreibt eine kosmetische Zusammensetzung, welche in einem Träger mindestens einen Pseudolatex auf Basis eines Polykondensates umfasst, das mindestens eine Polysiloxaneinheit und mindestens eine Polyurethan- und/oder Polyharnstoffeinheit mit anionischen oder kationischen Gruppen enthält. Diese Polykondensate weisen keine radikalisch polymerisierbare, α,β-ethylenisch ungesättigte Doppelbindung auf und werden auch nicht zur Siliconmodifizierung anderer Polymere eingesetzt. Die Auswaschbarkeit dieser Filmbildner ist nicht zufriedenstellend. Zudem besitzen sie aufgrund eines hohen Siloxananteils auch nicht die für ein Haarpolymer erforderliche Festigungswirkung.

Die WO 97/25021 hat einen der EP-A-0 636 361 vergleichbaren Offenbarungsgehalt.

Die EP-A-751 162 beschreibt die Verwendung von Polykondensaten mit Polyurethan- und/oder Harnstoffeinheiten und einkondensierten Polysiloxaneinheiten oder aufgepfropften Polysiloxan-Seitenketten zur Herstellung von kosmetischen oder dermatologischen Zusammensetzungen. Die eingesetzten Komponenten entsprechend im Wesentlichen den in der EP-A-636 361 beschriebenen.

Die EP-A-0 705 594 beschreibt ein kosmetisches Mittel, das eine wäßrige Dispersion eines Filmbildnerpolymers und eine wasserlösliche oder wasserdispergierbare Siliconzusammensetzung enthält. Dabei kann es sich bei dem Filmbildnerpolymer um ein Polyurethan oder einen Polyharnstoff handeln.

Die DE-A-195 24 816 beschreibt hydroxylierte Siloxanblockcopolymere, die Siloxan- und Kohlenwasserstoffsegmente enthalten, welche über hydroxylierte Kohlenwasserstoffstrukturen verknüpft sind.

Die DE-A-195 41 326 und die WO 97/17386 beschreiben wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polyurethane mit endständigen Säuregruppen. Zu ihrer Herstellung wird ein Polyurethanpräpolymer mit endständigen Isocyanatgruppen mit einer Aminosulfonsäure oder Aminocarbonsäure umgesetzt. Dabei können die Polyurethanpräpolymere auch Siloxanverbindungen mit zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen einkondensiert enthalten, wobei die Publikation jedoch kein Beispiel für ein entsprechendes Polyurethanpräpolymer enthält.

Die DE-A-195 41 658 beschreibt wasserlösliche oder wasserdispergierbare Pfropfcopolymere aus einem Polyurethanpräpolymer mit endständigen Isocyanatgruppen und einem Aminogruppen enthaltenden Protein, wobei das Präpolymer auch Siloxangruppen eingebaut enthalten kann.

Radikalisch polymerisierbare, siloxangruppenhaltige Polyurethane und Polymere, die diese einpolymerisiert enthalten, werden in den zuvor genannten Dokumenten nicht beschrieben.

Die EP-A-687 459 beschreibt Haarbehandlungsmittel auf Basis einer wässrigen Polymerdispersion, die durch radikalische Pfropfcopolymerisation eines monoethylenisch ungesättigten Siloxanmakromonomers und wenigstens eines Polymers erhältlich ist, wobei es sich um Polyester oder Polyesteramide handeln kann. Radikalisch ungesättigte, siloxangruppenhaltige Polyurethane sind nicht beschrie-

ben. Auch eine Umsetzung der monoethylenisch ungesättigten Siloxanmakromere mit weiteren, α,β-ethylenisch ungesättigten Komponenten ist nicht beschrieben.

Die EP-A-687 462 und die US-A-5,650,159 besitzen einen der EP 687 459 vergleichbaren Offenbarungsgehalt, wobei es sich bei den Polymeren, die mit den Siloxanmakromonomeren pfropfcopolymerisiert werden, um Polyurethane und/oder Polyharnstoffe handeln kann.

Die WO 95/00108 beschreibt flüssige Haarbehandlungsmittel auf Basis von Pfropfcopolymeren aus einem Vinylpolymer-Rückgrat und darauf aufgepfropften siliconhaltigen Macromeren. Das Vinylcopolymer-Rückgrat besteht dabei aus einem hydrophilen carbonsäurehaltigen Monomer und gegebenenfalls einem lipophilen Monomer. Siliconhaltige Macromere, die Diisocyanate eingebaut enthalten, sind in diesem Dokument nicht beschrieben.

Die US-A-5,162,472 beschreibt siliconhaltige Polymere, erhältlich durch radikalische Polymerisation eines vinylsiliconhaltigen Monomers, wobei es sich um (Meth)acrylsäureester von Siloxanpolyolen oder um Vinylsiliconurethane auf Basis von Benzol-1-(1-isocyanato-1-methylethyl)-3-(1-(methyl)ethinyl) handeln kann. Radikalisch polymerisierbare siloxangruppenhaltige Polymere auf Basis von Diisocyanaten sind nicht beschrieben.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue, radikalisch polymerisierbare, siloxangruppenhaltige Urethan(meth)acrylate zur Verfügung zu stellen. Diese sollen sich zur Herstellung von siloxanmodifizierten Polymeren durch radikalische Polymerisation eignen. Vorzugsweise sollen die dabei resultierenden siloxanmodifizierten Polymere als Haarbehandlungsmittel geeignet sein. Insbesondere sollen diese Haarbehandlungsmittel einerseits als Haarfestiger brauchbar sein, andererseits aber auch eine gute Auswaschbarkeit (Redispergierbarkeit) besitzen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass die Aufgabe durch radikalisch polymerisierbare, siloxangruppenhaltige Urethan(meth)acrylate gelöst wird, die wenigstens eine Verbindung mit mindestens einem aktiven Wasserstoffatom und mindestens einer radikalisch polymerisierbaren, α,β-ethylenisch ungesättigten Doppelbindung, wenigstens ein Diisocyanat, wenigstens eine Verbindung mit 2 aktiven Wasserstoffatomen pro Molekül und wenigstens eine Verbindung mit wenigstens einer Siloxangruppe pro Molekül eingebaut enthalten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher radikalisch polymerisierbare, siloxangruppenhaltige Urethan(meth)acrylate, die

a) wenigstens eine Verbindung, die mindestens ein aktives Wasserstoffatom und mindestens eine radikalisch polymerisierbare, α,β-ethylenisch ungesättigte Doppelbindung pro Molekül enthält,

b) wenigstens ein Diisocyanat,

c) wenigstens eine Verbindung, die zwei aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthält,

d) wenigstens eine Verbindung, die mindestens ein aktives Wasserstoffatom und mindestens eine Siloxangruppe pro Molekül enthält,

eingebaut enthalten, und die Salze davon.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfasst der Ausdruck "Urethan(meth)acrylate" auch Verbindungen, die Harnstoffgruppen statt oder zusätzlich zu den Urethangruppen aufweisen. Harnstoffgruppen resultieren bei der Umsetzung einer Isocyanatgruppe mit einer primären oder sekundären Aminogruppe. Zur Herstellung von Urethan(meth)acrylaten mit Harnstoffgruppen können Komponenten mit aktiven Wasserstoffatomen a), c) und/oder d) sowie gegebenenfalls e) und/oder f) eingesetzt werden, die wenigstens eine Verbindung mit mindestens einer primären und/oder sekundären Aminogruppe enthalten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfasst der Ausdruck C_1- bis C_{30}-'Alkyl' geradkettige und verzweigte Alkylgruppen. Geeignete kurzkettige Alkylgruppen sind z. B. geradkettige oder verzweigte C_1-C_8-Alkyl-, bevorzugt C_1-C_6-Alkyl- und besonders bevorzugt C_1-C_4-Alkylgruppen. Dazu zählen insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 2-Hexyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, Octyl etc.

Geeignete längerkettige C_8- bis C_{30}-Alkyl- bzw. C_8- bis C_{30}-Alkylengruppen sind geradkettige und verzweigte Alkyl- bzw. Alkylengruppen. Bevorzugt handelt es sich dabei um überwiegend lineare Alkylreste, wie sie auch in natürlichen oder synthetischen Fettsäuren und Fettalkoholen sowie Oxoalkoholen vorkommen, die gegebenenfalls zusätzlich einfach, zweifach oder mehrfach ungesättigt sein können. Dazu zählen z. B. n-Hexyl(en), n-Heptyl(en), n-Octyl(en), n-Nonyl(en), n-Decyl(en), n-Undecyl(en), n-Dodecyl(en), n-Tridecyl(en), n-Tetradecyl(en), n-Pentadecyl(en), n-Hexadecyl(en), n-Heptadecyl(en), n-Octadecyl(en), n-Nonadecyl(en) etc.

Bei der C_5- bis C_8-Cycloalkylgruppe handelt es sich z. B. um Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl oder Cyclooctyl.

Im Folgenden werden Verbindungen, die sich von Acrylsäure und Methacrylsäure ableiten können teilweise verkürzt durch Einfügen der Silbe "(meth)" in die von der Acrylsäure abgeleitete Verbindung bezeichnet.

Komponente a)

Geeignete Verbindungen a) sind z.B. die üblichen, dem Fachmann bekannten Vinylverbindungen, die zusätzlich wenigstens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe aufweisen, die vorzugsweise ausgewählt ist unter Hydroxylgruppen sowie primären und sekundären Aminogruppen. Dazu zählen z. B. die Ester α,β-ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit mindestens zweiwertigen Alkoholen. Als α,β-ethylenisch ungesättigte Mono- und/oder Dicarbonsäuren können z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Crotonsäure, Itaconsäure etc. und Gemische davon eingesetzt werden. Geeignete Alkohole sind übliche Diole, Triole und Polyole, z. B. 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, Diethylenglykol, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,5, 2,2-Dimethylpropandiol-1,3, 1,4-Dimethylolcyclohexan, 1,6-Dimethylolcyclohexan, Glycerin, Trimethylolpropan, Erythrit, Pentaerythrit, Sorbit etc. Bei den Verbinden a) handelt es sich dann z. B. um Hydroxymethyl(meth)acrylat, Hydroxyethylethacrylat, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 3-Hydroxybutyl(meth)acrylat, 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat, 6-Hydroxyhexyl(meth)acrylat, 3-Hydroxy-2-ethylhexyl(meth)acrylat sowie um Di(meth)acrylsäureester des 1,1,1-Trimethylolpropans oder des Glycerins.

Geeignete Monomere a) sind weiterhin die Ester und Amide der zuvor genannten α,β-ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit C_2- bis C_{12}-Aminoalkoholen, die eine primäre oder sekun-

däre Aminogruppe aufweisen. Dazu zählen Aminoalkylacrylate und Aminoalkylmethacrylate und deren N-Monoalkylderivate, die z. B. einen N-C_1- bis C_8-Monoalkylrest tragen, wie Aminomethyl(meth)acrylat, Aminoethyl(meth)acrylat, N-Methylaminomethyl(meth)acrylat, N-Ethylaminomethyl(meth)acrylat, N-Ethylaminoethyl(meth)acrylat, N-(n-propyl)aminomethyl(meth)acrylat, N-Isopropylaminomethyl(meth)acrylat und bevorzugt tert.-Butylaminoethylacrylat und tert.-Butylaminoethylmethacrylat. Dazu zählen weiterhin N-(Hydroxy-C_1- bis C_{12}-alkyl)(meth)acrylamide, wie N-Hydroxymethyl(meth)acrylamid, N-Hydroxyethyl(meth)acrylamid etc.

Geeignete Monomere a) sind auch die Amide der zuvor genannten α,β-ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit Di- und Polyaminen, die mindestens zwei primäre oder zwei sekundäre oder eine primäre und eine sekundäre Aminogruppe(n) aufweisen. Dazu zählen z. B. die entsprechenden Amide der Acrylsäure und Methacrylsäure, wie Aminomethyl(meth)acrylamid, Aminoethyl(meth)acrylamid, Aminopropyl(meth)acrylamid, Amino-n-butyl(meth)acrylamid, Methylaminoethyl(meth)acrylamid, Ethylaminoethyl(meth)acrylamid, Methylaminopropyl(meth)acrylamid, Ethylaminopropyl(meth)acrylamid, Methylamino-n-butyl(meth)acrylamid etc.

Geeignete Monomere a) sind auch die Reaktionsprodukte von Epoxidverbindungen, die mindestens eine Epoxidgruppe aufweisen, mit den zuvor genannten α,β-ethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren und deren Anhydriden. geeignete Epoxidverbindungen sind z. B. Glycidylether, wie Bisphenol-A-diglycidylether, Resorcindiglycidylether, 1,3-Propandioldiglycidylether, 1,4-Butandioldiglycidylether, 1,5-Pentandioldiglycidylether, 1,6-Hexandioldiglycidylether etc.

Komponente b)

Bei der Komponente b) handelt es sich um übliche aliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Diisocyanate, wie Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Methylendiphenyldiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat und deren Isomerengemische, o- und m-Xylylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, 1,4-Cyclohexylendiisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat und Mischungen davon. Bevorzugt handelt es sich bei der Komponente b) um Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, o- und m-Xylylendiisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat und Mischungen davon. Gewünschtenfalls können bis zu 3 Mol-% der genannten Verbindungen durch Triisocyanate ersetzt sein.

Komponente c)

Geeignete Verbindungen der Komponente c) sind z. B. Diole, Diamine, Aminoalkohole, und Mischungen davon. Das Molekulargewicht dieser Verbindungen liegt vorzugsweise in einem Bereich von etwa 56 bis 280. Gewünschtenfalls können bis zu 3 Mol-% der genannten Verbindungen durch Triole oder Triamine ersetzt sein.

Geeignete Diole c) sind z. B. Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Neopentylglykol, Cyclohexandimethylol, Di-, Tri-, Tetra-, Penta- oder Hexaethylenglykol und Mischungen davon. Bevorzugt werden Neopentylglykol und/oder Cyclohexandimethylol eingesetzt.

Geeignete Aminoalkohole c) sind z. B. 2-Aminoethanol, 2-(N-Methylamino)ethanol, 3-Aminopropanol, 4-Aminobutanol, 1-Ethylaminobutan-2-ol, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 4-Methyl-4-aminopentan-2-ol etc.

Geeignete Diamine c) sind z. B. Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,4-Diaminobutan, 1,5-Diaminopentan und 1,6-Diaminohexan.

Bevorzugte Verbindungen der Komponente c) sind Polymerisate mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht im Bereich von etwa 300 bis 5 000, bevorzugt etwa 400 bis 4 000, insbesondere 500 bis 3 000. Dazu zählen z. B. Polyesterdiole, Polyetherole, α,ω-Diaminopolyether und Mischungen davon. Vorzugsweise werden ethergruppenhaltige Polymerisate eingesetzt.

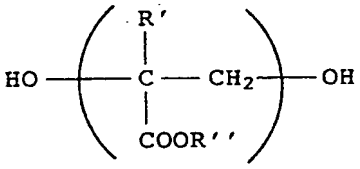
Bei den Polyetherolen c) handelt es sich vorzugsweise um Polyalkylenglykole, z. B. Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Polytetrahydrofurane etc., Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid oder Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid, die die Alkylenoxideinheiten statistisch verteilt oder in Form von Blöcken einpolymerisiert enthalten.

Geeignete α,ω-Diaminopolyether c) sind z. B. durch Aminierung von Polyalkylenoxiden mit Ammoniak herstellbar.

Geeignete Polytetrahydrofurane c) können durch kationische Polymerisation von Tetrahydrofuran in Gegenwart von sauren Katalysatoren, wie z. B. Schwefelsäure oder Fluoroschwefelsäure, hergestellt werden. Derartige Herstellungsverfahren sind dem Fachmann bekannt.

Brauchbare Polyesterdiole c) weisen vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von etwa 400 bis 5 000, bevorzugt 500 bis 3 000, insbesondere 600 bis 2 000, auf.

Als Polyesterdiole kommen alle diejenigen in Betracht, die üblicherweise zur Herstellung von Polyurethanen eingesetzt werden, insbesondere solche auf Basis aromatischer Dicarbonsäuren, wie Terephthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure, Na- oder K-Sulfoisophthalsäure etc., aliphatischer Dicarbonsäuren, wie Adipinsäure oder Bernsteinsäure etc., und cycloaliphatischer Dicarbonsäuren, wie 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandicarbonsäure. Als Diole kommen insbesondere aliphatische Diole in Betracht, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Diethylenglykol, Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, 1,4-Dimethylolcyclohexan, sowie Poly(meth)acrylatdiole der Formel



worin R' für H oder CH_3 steht und R'' für C_1-C_{18}-Alkyl (insbesondere C_1-C_{12}- oder C_1-C_8-Alkyl) steht, die eine Molmasse von bis zu etwa 3000 aufweisen. Derartige Diole sind auf übliche Weise herstellbar und im Handel erhältlich (Tegomer®-Typen MD, BD und OD der Fa. Goldschmidt).

Bevorzugt sind Polyesterdiole auf Basis von aromatischen und aliphatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Diolen, insbesondere solche, bei denen die aromatische Dicarbonsäure 10 bis 95 Mol-%, insbesondere 40 bis 90 Mol-% und bevorzugt 50 bis 85 Mol-%, des gesamten Dicarbonsäureanteils (Rest aliphatische Dicarbonsäuren) ausmacht.

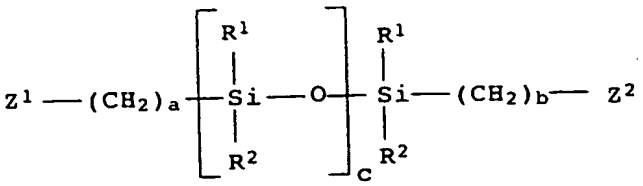
Besonders bevorzugte Polyesterdiole sind die Umsetzungsprodukte aus Phthalsäure/Diethylenglykol, Isophthalsäure/1,4-Butandiol, Isophthalsäure/Adipinsäure/1,6-Hexandiol, 5-$NaSO_3$-Isophthalsäure/Phthalsäure/Adipinsäure/1,6-Hexandiol, Adipinsäure/Ethylenglykol, Isophthalsäure/Adipinsäure/Neopentylglykol, Isophthalsäure/Adipinsäure/Neopentylglykol/Diethylenglykol/Dimethylolcyclohexan und 5-$NaSO_3$-Isophthalsäure/Isophthalsäure/Adipinsäure/Neopentylglykol/Diethylenglykol/Dimethylolcyclohexan.

Die Verbindungen der Komponente c) können einzeln oder als Mischungen eingesetzt werden.

Komponente d)

Bevorzugt ist die Komponente d) ausgewählt unter:

- Polysiloxanen der allgemeinen Formel I.1



(I.1)

worin

a und b unabhängig voneinander für 2 bis 8 stehen,

c für 3 bis 100 steht,

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für C_1- bis C_8-Alkyl, Benzyl oder Phenyl stehen,

Z^1 und Z^2 unabhängig voneinander für OH, NHR^3 oder einen Rest der Formel II

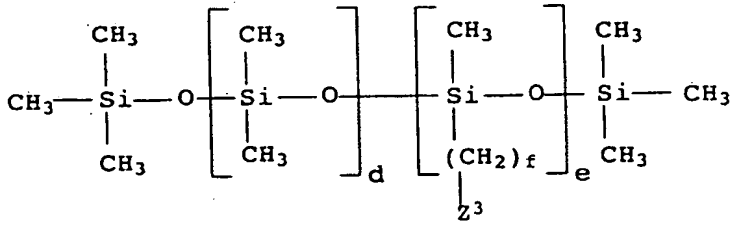
$$-O-(CH_2CH_2O)_v(CH_2CH(CH_3)O)_w-H \qquad (II)$$

stehen, wobei

in der Formel II die Reihenfolge der Alkylenoxideinheiten beliebig ist und
v und w unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 200 stehen, wobei die Summe aus v und w > 0 ist,

R^3 für Wasserstoff, C_1- bis C_8-Alkyl oder C_5- bis C_8-Cycloalkyl steht;

- Polysiloxanen der allgemeinen Formel I.2



(I.2)

worin
die Reihenfolge der Siloxaneinheiten beliebig ist,

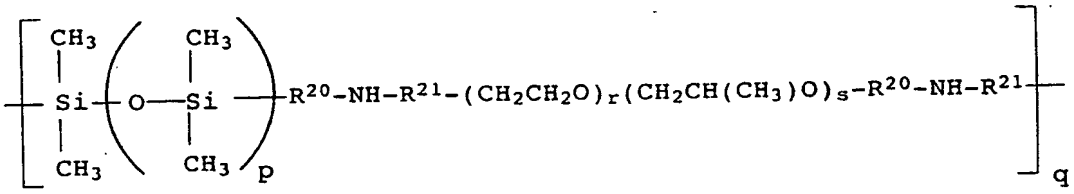
d und e unabhängig voneinander für 0 bis 100 stehen, wobei die Summe aus d und e mindestens 2 ist,

f für eine ganze Zahl von 2 bis 8 steht,

Z^3 für OH, NHR^3 oder einen Rest der Formel II steht,

wobei R^3 für Wasserstoff, C_1- bis C_8-Alkyl, C_5- bis C_8-Cycloalkyl oder einen Rest der Formel $-(CH_2)_u-NH_2$ steht, wobei u für eine ganze Zahl von 1 bis 10, bevorzugt 2 bis 6, steht,

- Polysiloxanen mit sich wiederholenden Einheiten der allgemeinen Formel I.3

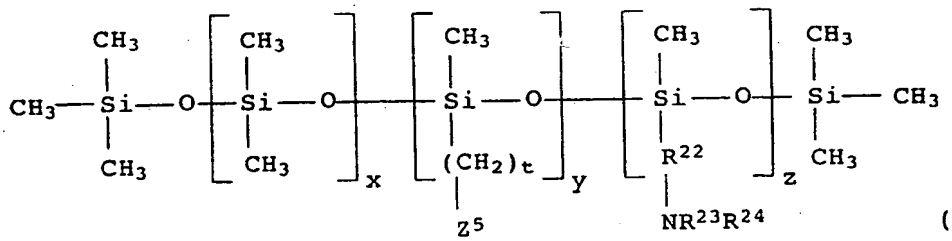


(I.3)

worin

p für eine ganze Zahl von 0 bis 100 steht,
q für eine ganze Zahl von 1 bis 8 steht,
R^{20} und R^{21} unabhängig voneinander für C_1- bis C_8-Alkylen stehen,
die Reihenfolge der Alkylenoxideinheiten beliebig ist und
r und s unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 200 stehen, wobei die Summe aus r und s > 0 ist,

- Polysiloxanen der allgemeinen Formel I.4



(I.4)

worin

R^{22} für einen C_1- bis C_8-Alkylenrest steht,
R^{23} und R^{24} unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1- bis C_8-Alkyl oder C_5- bis C_8-Cycloalkyl stehen,
die Reihenfolge der Siloxaneinheiten beliebig ist,
x, y und z unabhängig voneinander für 0 bis 100 stehen, wobei die Summe aus x, y und z mindestens 3 ist,

t für eine ganze Zahl von 2 bis 8 steht,
Z^5 für einen Rest der Formel VII

$$-(OCH_2CH_2)_i(OCH_2CH(CH_3))_j-R^{25} \qquad (VII)$$

steht, worin

die Reihenfolge der Alkylenoxideinheiten beliebig ist und i und j unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 200 stehen, wobei die Summe aus i und j > 0 ist,
R^{25} für Wasserstoff oder einen C_1- bis C_8-Alkylrest steht.

und Mischungen davon.

Nach einer geeigneten Ausführungsform weisen die Polysiloxane d) der allgemeinen Formel I.1 keine Alkylenoxidreste der allgemeinen Formel II auf. Diese Polysiloxane d) weisen dann vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von etwa 300 bis 5 000, bevorzugt 400 bis 3 000 auf.

Geeignete Polysiloxane d), die keine Alkylenoxidreste aufweisen sind z.B. die Tegomer®-Marken der Fa. Goldschmidt.

Nach einer weiteren geeigneten Ausführungsform handelt es sich bei den Polysiloxanen d) um Silicon-poly(alkylenoxid)-Copolymere der Formel I.1, wobei wenigstens einer oder beide Reste Z^1 und/oder Z^2 für einen Rest der allgemeinen Formel II stehen.

Vorzugsweise ist in der Formel II die Summe aus v und w so gewählt, daß das Molekulargewicht der Polysiloxane d) dann in einem Bereich von etwa 300 bis 30000 liegt.

Bevorzugt liegt die Gesamtzahl der Alkylenoxideinheiten der Polysiloxane d), das heißt die Summe aus v und w in der Formel II dann in einem Bereich von etwa 3 bis 200, bevorzugt 5 bis 180.

Nach einer weiteren geeigneten Ausführungsform handelt es sich bei den Polysiloxanen d) um Silicon-poly(alkylenoxid)-Copolymere der Formel I.2, die wenigstens einen Rest Z^3 der allgemeinen Formel II aufweisen.

Vorzugsweise ist dann in der Formel II die Summe aus v und w wiederum so gewählt, daß das Molekulargewicht der Polysiloxane d) dann in einem Bereich von etwa 300 bis 30000 liegt. Bevorzugt

liegt die Gesamtzahl der Alkylenoxideinheiten der Polysiloxane d), das heißt die Summe aus v und w in der Formel II dann ebenfalls in einem Bereich von etwa 3 bis 200, bevorzugt 5 bis 180.

Geeignete Silicon-poly(alkylenoxid)-Copolymere d), die unter dem internationalen Freinamen Dimethicon bekannt sind, sind die Tegopren®-Marken der Fa. Goldschmidt, Belsil® 6031 der Fa. Wacker und Silvet® L der Fa. Witco.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den Polysiloxanen d) um Silicon-poly(alkylenoxid)-Copolymere der Formel I.2, die wenigstens einen Rest Z^3 aufweisen, worin Z^3 für NHR^3 steht und R^3 für Wasserstoff oder einen Rest der Formel $-(CH_2)_u-NH_2$ steht. Vorzugsweise steht u für eine ganze Zahl von 1 bis 10, bevorzugt 2 bis 6. Dazu zählen z.B. die MAN- und MAR-Marken der Fa. Hüls sowie die Finish-Marken der Fa. Wacker, z.B. Finish WT 1270.

Bevorzugt umfassen die Polysiloxane d) wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel I.3. Bevorzugt stehen in der Formel I.3 R^{20} und R^{21} unabhängig voneinander für einen C_2- bis C_4-Alkylenrest. Insbesondere stehen R^{20} und R^{21} unabhängig voneinander für einen C_2- bis C_3-Alkylenrest.

Vorzugsweise liegt das Molekulargewicht der Verbindung der Formel I.3 in einem Bereich von etwa 300 bis 100 000 liegt.

Vorzugsweise steht in der Formel I.3 p für eine ganze Zahl von 1 bis 20, wie z. B. 2 bis 10.

Bevorzugt liegt die Gesamtzahl der Alkylenoxideinheiten der Verbindung der Formel I.3, d. h. die Summe aus r und s, in einem Bereich von etwa 3 bis 200, bevorzugt 5 bis 180.

Bevorzugt sind die Endgruppen der Polysiloxane mit Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel I.3 ausgewählt unter $(CH_3)_3SiO$, H, C_1- bis C_8-Alkyl und Mischungen davon.

Aminogruppenhaltigen Verbindungen mit Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel I.3 weisen bevorzugt eine Aminzahl in einem Bereich von etwa 2 bis 50, insbesondere 3 bis 20 auf.

Geeignete alkoxylierte Siloxanamine der Formel I.3 sind z. B. in der WO-A-97/32917 beschrieben, auf die hier in vollem Umfang Bezug genommen wird. Kommerziell erhältliche Verbindungen sind z. B. die Silsoft®-Marken der Fa. Witco, z. B. Silsoft® A-843.

Bevorzugt steht in der Formel I.4 der Rest R^{22} für einen C_2- bis C_4-Alkylenrest.

Bevorzugt stehen in der Formel I.4 R^{23} und R^{24} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C_1- bis C_4-Alkyl.

Vorzugsweise wird die Summe aus x, y und z so gewählt, dass das Molekulargewicht der Verbindung der Formel I.4 in einem Bereich von etwa 300 bis 100 000, bevorzugt 500 bis 50 000, liegt.

Bevorzugt liegt die Gesamtzahl der Alkylenoxideinheiten des Restes der Formel VII, d. h. die Summe aus i und j, in einem Bereich von etwa 3 bis 200, bevorzugt 5 bis 80.

Bevorzugt steht in der Formel VII der Rest R^{25} für Wasserstoff oder C_1- bis C_4-Alkyl.

Eine geeignete Verbindung der Formel I.4 ist z. B. Silsoft® A-858 der Fa. Witco.

Geeignete Polysiloxane d) sind auch die in der EP-A-277 816 beschriebenen Polydimethylsiloxane.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Urethan(meth)acrylate zusätzlich wenigstens eine Komponente eingebaut, die ausgewählt ist unter

e) Verbindungen, die zwei oder mehrere aktive Wasserstoffatome und mindestens eine ionogene und/oder ionische Gruppe pro Molekül enthalten,

f) einwertigen Alkoholen, Aminen mit einer primären oder sekundären Aminogruppe, aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Monoisocyanaten und Mischungen davon,

g) α,β-ethylenisch ungesättigten Verbindungen, die zusätzlich wenigstens eine Isocyanatgruppe pro Molekül enthalten,

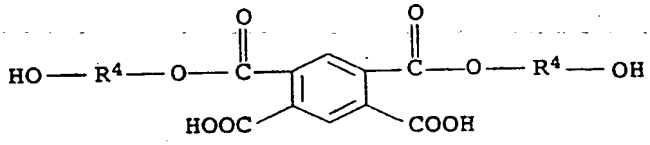
und Mischungen davon.

Komponente e)

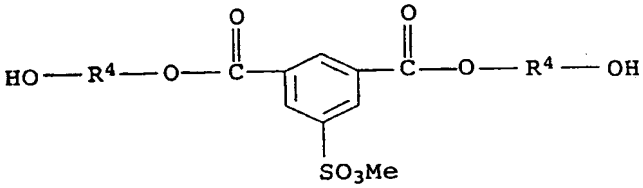
Die erfindungsgemäßen Urethan(meth)acrylate können zusätzlich wenigstens eine Komponente e) einpolymerisiert enthalten, die mindestens eine ionogene und/oder ionische Gruppe pro Molekül ent-

hält. Vorzugsweise handelt es sich dabei um Carboxylatgruppen und/oder Sulfonatgruppen oder um stickstoffhaltige Gruppen.

Geeignete Diamine und/oder Diole e) mit ionogenen oder ionischen Gruppen sind z. B. Dimethylolpropansäure und Verbindungen der Formel



und/oder



worin R^4 jeweils für eine C_2-C_{18}-Alkylengruppe steht und Me für Na oder K steht.

Als Komponente e) brauchbar sind auch Verbindungen der Formel

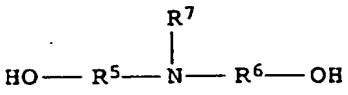
$$H_2N(CH_2)_n\text{-}NH\text{-}(CH_2)_m\text{-}COO^-M^+$$

und/oder

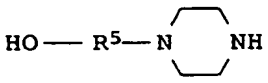
$$H_2N(CH_2)_n\text{-}NH\text{-}(CH_2)_m\text{-}SO_3^-\ M^+$$

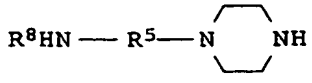
worin m und n unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 8, insbesondere 1 bis 6, stehen und M für Li, Na oder K steht.

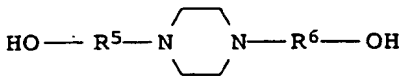
Wenn man als Komponente e) Verbindungen mit stickstoffhaltigen Gruppen verwendet, erhält man kationische Urethan(meth)acrylate. Brauchbare Komponenten e) sind z. B. Verbindungen der allgemeinen Formeln



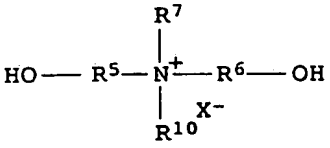


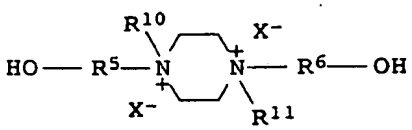


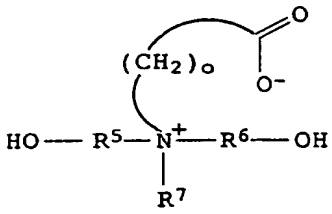












worin

- R^5 und R^6, die gleich oder verschieden sein können, für C_2-C_8-alkylen stehen,
- R^7, R^{10} und R^{11}, die gleich oder verschieden sein können, für C_1-C_6-Alkyl, Phenyl oder Phenyl-C_1-C_4-alkyl stehen,
 R^8 und R^9, die gleich oder verschieden sein können, für H oder C_1-C_6-Alkyl stehen,
 o für 1, 2 oder 3 steht,
 $X^{\ominus}$ für Chlorid, Bromid, Jodid, C_1-C_6-Alkylsulfat oder $SO_4^{2-}/_2$ steht.

Komponente f)

Die erfindungsgemäßen Urethan(meth)acrylate können eine Komponente f) eingebaut enthalten, die ausgewählt ist unter einwertigen Alkoholen, Aminen mit einer primären oder sekundären Aminogruppe, aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Monoisocyanaten und Mischungen davon. Bevorzugte Verbindungen f) sind allgemein Verbindungen der Formel R^{12}-Z^4, worin R^{12} für einen C_2- bis C_{30}-Alkylrest steht und Z^4 die in der Formel I.1 für Z^1 und Z^2 angegebenen Bedeutungen besitzt oder für NCO steht.

Geeignete einwertige Alkohole f) weisen einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, auf, der gegebenenfalls zusätzlich ein-

fach, zweifach oder mehrfach ungesättigt sein kann. Geeignete C_2- bis C_{30}-Alkylreste sind die zuvor genannten. Die Alkohole f) können einzeln oder als Gemische eingesetzt werden.

Bevorzugte einwertige Alkohole f) sind z.B. Ethanol, n-Propanol, Nonanol, Undecanol, Tridecanol, Tetradecanol, Pentadecanol, Hexadecanol, Heptadecanol, Octadecanol, etc. und Mischungen davon. Die Alkohole können dabei isomerenrein oder in Form von Isomerengemischen eingesetzt werden.

Bevorzugte hydroxylgruppenhaltige Verbindungen f) sind weiterhin die Alkoxilate der zuvor genannten C_2- bis C_{30}-Alkanole, der allgemeinen Formel III

$$R^{12}-(CH_2CH_2O)_g(CH_2CH(CH_3)O)_h-H \qquad (III)$$

wobei in der Formel III die Reihenfolge der Alkylenoxideinheiten beliebig ist, g und h unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 200 stehen, wobei die Summe aus g und h > 0 ist, und R^{12} die zuvor angegebene Bedeutung besitzt.

Geeignete höhere primäre oder sekundäre Amine f) sind Amine und Amingemische, die einen oder zwei der zuvor genannten C_1- bis C_{30}-Alkylreste aufweisen. Diese können z.B. durch Umsetzung natürlicher oder synthetischer Fettsäuren oder Fettsäuregemische mit Ammoniak zu Nitrilen und anschließende Hydrierung erhalten werden. Dazu zählen z.B. Alkylamine, die die zuvor bei den einwertigen Alkoholen f) genannten Alkylreste aufweisen, das heißt Ethyl- und die isomeren Propyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl-, Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecylamine etc. und Mischungen davon.

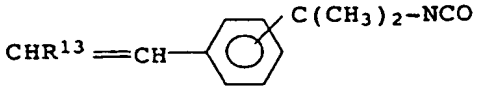
Geeignete Monoisocyanate f) sind z.B. C_1- bis C_{30}-Alkylisocyanate, die aus den zuvor genannten Aminen und Amingemischen durch Phosgenierung oder aus natürlichen oder synthetischen Fettsäuren und Fettsäuregemischen durch Hofmann-, Curtius- oder Lossen-Abbau erhältlich sind.

Geeignete cycloaliphatische Monoisocyanate f) sind z.B. Cyclohexylisocyanat, 2-, 3- und 4-Methylcyclohexylisocyanat, etc. und Mischungen davon.

Geeignete aromatische Monoisocyanate f) sind z.B. Phenylisocyanat, 2-, 3- und 4-Methylphenylisocyanat, etc. und Mischungen davon.

Komponente g)

Bei der Komponente g) handelt es sich z. B. um Isocyanate der allgemeinen Formel IV



(IV)

worin
die $-C(CH_3)_2-NCO$-Gruppe in o-, m- oder p-Stellung zur Vinylgruppe stehen kann und R^{13} für Wasserstoff oder C_1- bis C_8-Alkyl steht.

Bevorzugt steht in der Formel IV R^{13} für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl.

Nach einer ersten möglichen Ausführungsform handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Urethan(meth)acrylaten um nichtionische Verbindungen. Diese enthalten dann keine der zuvor genannten Verbindungen e) eingebaut.

Nach einer zweiten möglichen Ausführungsform handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Urethan(meth)acrylaten um ionische Verbindungen. Diese weisen dann mindestens eine ionische oder ionogene Gruppe auf, d. h. sie enthalten mindestens eine der zuvor genannten Verbindungen der Komponente e) eingebaut. Wenn diese Verbindungen e) als ionogene bzw. ionische Gruppe wenigstens eine Carboxylatgruppe und/oder Sulfonatgruppe aufweisen, so resultieren anionische Urethan(meth)acrylate. Vorzugsweise wird zur Herstellung dieser anionischen Verbindungen Dimethylolpropansäure als Verbindung e) eingesetzt. Wenn es sich bei der Verbindung der Komponente e) um eine Verbindung mit einer stickstoffhaltigen Gruppe handelt, so resultieren kationische Urethan(meth)acrylate. Eine bevorzugte Verbindung e) zur Herstellung kationischer Urethan(meth)acrylate ist N-Methyldipropylentriamin.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Urethan(meth)acrylate erfolgt durch Umsetzung wenigstens eines Diisocyanates b) sowie gegebenenfalls einer oder mehrerer isocyanatgruppenhaltiger Verbindungen f) und/oder g) mit den gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen der übrigen Komponenten a), c), d) sowie gegebenenfalls e) und/oder f). Werden hydroxylgruppenhaltige Komponenten zur Umsetzung mit den isocyanatgruppenhaltigen Komponenten eingesetzt, so wird vorzugsweise die gesamte Isocyanatmenge mit den hydroxylgruppenhaltigen Komponenten zu einem isocyanatgruppenhaltigen Polyurethanpräpolymer umgesetzt. Diese Umsetzung erfolgt im

Allgemeinen bei einer erhöhten Temperatur im Bereich von etwa 40 bis 150 °C, bevorzugt etwa 50 bis 100 °C. Die Reaktion kann ohne Lösungsmittel in der Schmelze oder in einem geeigneten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch erfolgen. Dazu zählen Ketone, wie Aceton und Methylethylketon. Bei der Umsetzung der isocyanatgruppenhaltigen Verbindungen der Komponenten b), f) und/oder g) mit den hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen der Komponenten a), c), d) sowie e) und/oder f) wird das Verhältnis von NCO-Äquivalent der Verbindungen der Komponenten b), f) und/oder g) zu Äquivalent aktives Wasserstoffatom der übrigen Komponenten so gewählt, dass ein Polyurethanpräpolymer resultiert, welches noch freie Isocyanatgruppen aufweist. Im Allgemeinen beträgt das Verhältnis von NCO-Äquivalent zu Äquivalent aktives Wasserstoffatom der hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen > 1:1 bis 1,3:1, bevorzugt 1,05:1 bis 1,2:1. Die Folgereaktion des isocyanatgruppenhaltigen Polyurethanpräpolymers zu dem erfindungsgemäßen Urethan(meth)acrylat erfolgt vorzugsweise ebenfalls in einem der zuvor genannten Lösungsmittel. Gewünschtenfalls kann die Umsetzung jedoch ohne Lösungsmittel erfolgen. Die Temperatur liegt im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 0 bis 60 °C, bevorzugt etwa 10 bis 50 °C. Die amingruppenhaltigen Komponenten a), c), d), e) und/oder f) werden im Allgemeinen in einer Menge eingesetzt, dass die freien Isocyanatgruppen des Polyurethanpräpolymers zumindest teilweise, vorzugsweise jedoch vollständig umgesetzt werden. Gegebenenfalls noch vorhandene Isocyanatgruppen werden abschließend durch Zusatz von Alkoholen, z. B. Ethanol, Aminen, z. B. 2-Amino-2-methyl-1-propanol, oder Mischungen davon inaktiviert.

Die Herstellung von Urethan(meth)acrylaten, die keine hydroxylgruppenhaltigen Komponenten eingebaut enthalten, erfolgt durch Umsetzung der amingruppenhaltigen Komponenten mit den isocyanatgruppenhaltigen Komponenten bei einer Temperatur im Bereich von etwa 0 bis 60 °C. Dabei können sowohl die Isocyanatkomponenten, als auch die amingruppenhaltigen Komponenten zur Umsetzung vorgelegt werden. Geeignete Lösungsmittel für diese Umsetzung sind z. B. Wasser, C_1-C_4-Alkohole, wie Methanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und bevorzugt Ethanol und die zuvor genannten Ketone.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Urethan(meth)acrylates mit Harnstoffgruppen, wobei man Komponenten a), c) und d) sowie gegebenenfalls e) und/oder f) einsetzt, deren aktive Wasserstoffatome im Wesentlichen in Form von primären und/oder sekundären Aminogruppen vorliegen, und diese mit wenigstens einer isocyanatgruppenhaltigen Komponente b)

sowie gegebenenfalls f) und/oder g) in einem Lösungsmittel zur Reaktion bringt, das ausgewählt ist unter Wasser, C_1- bis C_4-Alkanolen und Gemischen davon.

Vorzugsweise beträgt nach dem erfindungsgemässen Verfahren der Anteil an hydroxylgruppenhaltigen Komponenten a), c), d), e) und/oder f), bezogen auf die Gesamtmenge dieser Komponenten 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 1 Gew.-%.

Vorteilhafterweise eignen sich die in dem erfindungsgemässen Verfahren eingesetzten Lösungsmittel im Allgemeinen auch für die im Folgenden beschriebene Copolymerisation der Urethan(meth)acrylate zur Herstellung von wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polymeren. Auf einen Lösungsmittelaustausch kann somit im Allgemeinen verzichtet werden. Vorteilhafterweise eignen sich die in dem erfindungsgemässen Verfahren eingesetzten Lösungsmittel im Allgemeinen auch zur Herstellung von Formulierungen dieser wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polymere.

Säuregruppen enthaltende Urethan(meth)acrylate können durch teilweise oder vollständige Neutralisation mit einer Base, Aminogruppen enthaltende durch Neutralisation mit einer Säure oder durch Quaternisierung, in eine wasserlösliche bzw. wasserdispergierbare Form überführt werden. In der Regel weisen die erhaltenen Salze der Urethan(meth)acrylate eine bessere Wasserlöslichkeit oder Dispergierbarkeit in Wasser auf als die nicht neutralisierte Form. Geeignete Basen für die Neutralisation säuregruppenhaltiger Urethan(meth)acrylate und Säuren bzw Quaternisierungsmittel für die Protonierung oder Quaternisierung amingruppenhaltiger Urethan(meth)acrylate werden im Folgenden bei der Neutralisation bzw. Quaternisierung der Polymere auf Basis der erfindungsgemäßen Urethan(meth)acrylate genannt.

Gewünschtenfalls können die erfindungsgemäßen Urethan(meth)acrylate auch in nicht neutralisierter bzw. nicht quaternisierter Form zur Umsetzung mit radikalisch polymerisierbaren Verbindungen, wie im Folgenden beschrieben, eingesetzt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der zuvor beschriebenen, radikalisch polymerisierbaren, siloxangruppenhaltigen Urethan(meth)acrylate als Komponente zur Herstellung von Polymeren. Somit ist es möglich, siloxangruppenhaltige Polymere durch radikalische Copolymerisation der Urethan(meth)acrylate mit wenigstens einer weiteren Verbindung herzustellen, welche ebenfalls mindestens eine radikalisch polymerisierbare, α,β-ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweist. Bei dieser weiteren Komponente kann es sich um wenigstens ein radikalisch polymeri-

sierbares Monomer, Oligomer und/oder Polymer und Gemische davon handeln.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein wasserlösliches oder wasserdispergierbares Polymer, das wenigstens ein erfindungsgemäßes Urethan(meth)acrylat und wenigstens ein radikalisch polymerisierbares, α,β-ethylenisch ungesättigtes Monomer M) einpolymerisiert enthält.

Die erfindungsgemäßen wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polymere enthalten die Urethan(meth)acrylate im Allgemeinen in einer Menge von etwa 0,05 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 35 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge von Urethan(meth)acrylat und Monomer M), einpolymerisiert.

Vorzugsweise ist das Monomer M) ausgewählt unter

M1) im Wesentlichen hydrophoben, nichtionischen Verbindungen, bevorzugt Estern α,β-ethylenisch ungesättigter Mono- und/oder Dicarbonsäuren mit C_1-C_{30}-Alkanolen, Amiden α,β-ethylenisch ungesättigter Mono- und/oder Dicarbonsäuren mit Mono- und Di-C_1-C_{30}-alkylaminen, Estern von Vinylalkohol oder Allylalkohol mit C_1-C_{30}-Monocarbonsäuren, Vinylethern, Vinylaromaten, Vinylhalogeniden, Vinylidenhalogeniden, C_2-C_8-Monoolefinen, nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen mit mindestens 2 konjugierten Doppelbindungen und Mischungen davon,

M2) Verbindungen mit einer radikalisch polymerisierbaren, α,β-ethylenisch ungesättigten Doppelbindung und mindestens einer ionogenen und/oder ionischen Gruppe pro Molekül,

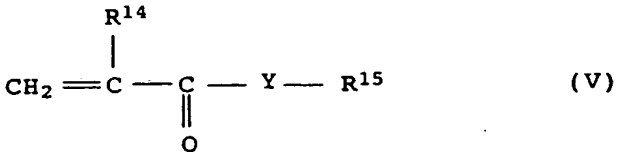
M3) im Wesentlichen hydrophilen, nichtionischen Verbindungen, bevorzugt N-Vinylamiden, N-Vinyllactamen, primären Amiden α,β-ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren, vinyl- und allylsubstituierten heteroaromatischen Verbindungen, Estern α,β-ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit C_1-C_{30}-Alkandiolen, Estern und Amiden α,β-ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit C_2-C_{30}-Aminoalkoholen, die eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen, Polyetheracrylaten, und Mischungen davon,

und Mischungen davon.

Geeignete Monomere M1) sind im Wesentlichen hydrophobe,nichtionische Monomere. Dazu zählen z. B. Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-n-butyrat, Vinylstearat, Vinyllaurat, Styrol, α-Methylstyrol, o-Chlorstyrol, Vinyltoluole, Vinylchlorid, Viny-

lidenchlorid, Ethylen, Propylen, Butadien, Isopren, Chloropren, Methyl-, Ethyl-, Butyl-, Dodecylvinylether etc.

Bevorzugte Monomere M1) sind z. B. die Ester α,β-ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit C_1-C_{30}-Alkanolen, bevorzugt C_1-C_{22}-Alkanolen. Bevorzugt sind weiterhin die Amide α,β-ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit Mono- und Dialkylaminen, die 1 bis 30 Kohlenstoffatome, bevorzugt 1 bis 22 Kohlenstoffatome, pro Alkylrest aufweisen. Vorzugsweise handelt es sich um Verbindungen der allgemeinen Formel V



(V)

worin

R^{14} für Wasserstoff oder C_1- bis C_8-Alkyl steht,

R^{15} für einen geradkettigen oder verzweigten C_1- bis C_{30}-Alkylrest steht, und

Y für O oder NR^{16} steht, wobei R^{16} für Wasserstoff, C_1- bis C_8-Alkyl oder C_5- bis C_8-Cycloalkyl steht.

Vorzugsweise steht in der Formel V R^{14} für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl.

Bevorzugt steht Y für O oder NH.

Geeignete Reste R^{15} sind die zuvor genannten C_1-C_{30}-Alkylreste. Insbesondere steht R^{15} für Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Ethylhexyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, Undecyl, Lauryl, Tridecyl, Myristyl, Pentadecyl, Palmityl, Margarinyl, Stearyl, Palmitoleinyl, Oleyl oder Linolyl.

Insbesondere ist das Monomer M1) ausgewählt unter Methyl(meth)acrylat, Methylethacrylat, Ethyl(meth)acrylat, Ethylethacrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butylethacrylat, n-Octyl(meth)acrylat, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat, n-Nonyl(meth)acrylat, n-Decyl(meth)acrylat, n-Undecyl(meth)acrylat, Tridecyl(meth)acrylat, Myristyl(meth)acrylat, Pentadecyl(meth)acrylat, Palmityl(meth)acrylat, Heptadecyl(meth)acrylat, Nonadecyl(meth)acrylat, Arrachinyl(meth)acrylat, Behenyl(meth)acrylat, Lignocerenyl(meth)acry-

lat, Cerotinyl(meth)acrylat, Melissinyl(meth)acrylat, Palmitoleinyl(meth)acrylat, Oleyl(meth)acrylat, Linolyl(meth)acrylat, Linolenyl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylamid, n-Octyl(meth)acrylamid, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl(meth)acrylamid, Ethylhexyl(meth)acrylamid, n-Nonyl(meth)acrylamid, n-Decyl(meth)acrylamid, n-Undecyl(meth)acrylamid, Tridecyl(meth)acrylamid, Myristyl(meth)acrylamid, Pentadecyl(meth)acrylamid, Palmityl(meth)acrylamid, Heptadecyl(meth)acrylamid, Nonadecyl(meth)acrylamid, Arrachinyl(meth)acrylamid, Behenyl(meth)acrylamid, Lignocerenyl(meth)acrylamid, Cerotinyl(meth)acrylamid, Melissinyl(meth)acrylamid, Palmitoleinyl(meth)acrylamid, Oleyl(meth)acrylamid, Linolyl(meth)acrylamid, Linolenyl(meth)acrylamid, Stearyl(meth)acrylamid, Lauryl(meth)acrylamid und Mischungen davon.

Bevorzugte Monomere M1) sind die Ester α,β-ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit geradkettigen und/oder verzweigter C_1-C_6-Alkanolen, bevorzugt C_2-C_4-Alkanolen, z. B. die Ester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec.-Butanol, tert.-Butanol, n-Pentanol, 2-Methylbutanol, n-Hexanol etc.

Bevorzugte Monomere M1) sind weiterhin Amide α,β-ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit Mono- und Dialkylaminen mit geradkettigen und/oder verzweigten Alkylresten, die 1 bis 6 Kohlenstoffatome, bevorzugt 2 bis 4 Kohlenstoffatome, pro Alkylrest aufweisen. Dazu zählen z. B. N-C_1- bis C_6-Alkyl(meth)acrylamide, wie N-Methyl(meth)acrylamid, N-Ethyl(meth)- acrylamid, N-(n-Propyl)(meth)acrylamid, N-Isopropyl(meth)acrylamid, N-(n-Butyl)(meth)acrylamid, N-(tert.-Butyl)(meth)acrylamid, N-(n-Pentyl)(meth)acrylamid, N-(n-Hexyl)(meth)acrylamid, N,N-Dimethyl(meth)acrylamid, N,N-Diethyl(meth)acrylamid etc.

Vorzugsweise umfasst die Komponente M1) wenigstens einen Ester einer α,β-ethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäure mit einem linearen C_2- bis C_6-Alkanol. Insbesondere handelt es sich um einen Ester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit Ethanol, n-Propanol, n-Butanol, n-Pentanol und n-Hexanol. Speziell umfasst die Komponente M1) n-Butylacrylat und/oder n-Butylmethacrylat.

Vorzugsweise umfasst die Komponente M1) wenigstens einen Ester einer α,β-ethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäure mit einem verzweigten C_2- bis C_6-Alkanol. Speziell umfasst die

Komponente M1) tert.-Butylacrylat und/oder tert.-Butylmethacrylat.

Vorzugsweise umfasst die Komponente M1) mindestens ein lineares C_1- bis C_6-Alkyl(meth)acrylat und/oder -acrylamid, insbesondere n-Butyl(meth)acrylat und/oder n-Butyl(meth)acrylamid,

Vorzugsweise umfasst die Komponente M1) mindestens ein verzweigtes C_1- bis C_6-Alkyl(meth)acrylat und/oder -acrylamid, insbesondere tert.-Butyl(meth)acrylat und/oder tert.-Butyl(meth)acrylamid.

Besonders bevorzugt wird als Komponente M1) ein Monomerengemisch eingesetzt, das mindestens eines der zuvor genannten linearen C_1- bis C_6-Alkyl(meth)acrylate und/oder -acrylamide und mindestens eines der zuvor genannten verzweigten C_1- bis C_6-Alkyl(meth)acrylate und/oder -acrylamide umfasst.

Die Verbindungen M2) weisen mindestens eine ionogene bzw. ionische Gruppe pro Molekül auf, die bevorzugt ausgewählt ist unter Carboxylatgruppen und/oder Sulfonatgruppen und deren durch teilweise oder vollständige Neutralisation mit einer Base erhältlichen Salze, sowie tertiäre Amingruppen, die teilweise oder vollständig protoniert und quaternisiert sein können. Geeignete Basen für die Neutralisation bzw. Säuren für die Protonierung und Alkylierungsmittel für die Quaternisierung sind die zuvor genannten.

Geeignete Monomere M2) sind z. B. die zuvor genannten, α,β-ethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren und deren Halbester und Anhydride, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Maleinsäureanhydrid, Monobutylmaleat etc. Bevorzugt werden Acrylsäure, Methacrylsäure und deren Alkalimetallsalze, wie deren Natrium- und Kaliumsalze, eingesetzt.

Geeignete Monomere M2) sind weiterhin Acrylamidoalkansulfonsäuren und deren Salze, wie 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und deren Alkalimetallsalze, z. B. deren Natrium- und Kaliumsalze.

Weitere geeignete Verbindungen M2) sind die Ester der zuvor genannten, α,β-ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit C_2- bis C_{12}-Aminoalkoholen, welche am Aminstickstoff C_1- bis C_8-dialkyliert sind. Dazu zählen z. B. N,N-Dimethylaminomethyl-(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminopropyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminocyclohe-

xyl(meth)acrylat etc. Bevorzugt werden N,N-Dimethylaminopropylacrylat und N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylat eingesetzt.

Geeignete Monomere M2) sind weiterhin die Amide der zuvor genannten α,β-ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit Diaminen, die eine tertiäre und ein primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen. Dazu zählen z. B. N-[2-(dimethylamino)ethyl]-acrylamid, N-[2-(dimethylamino)ethyl]methacrylamid, N-[3-(dimethylamino)propyl]acrylamid, N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid, N-[4-(dimethylamino)butyl]acrylamid, N-[4-(dimethylamino)-butyl]methacrylamid, N-[2-(diethylamino)ethyl]acrylamid, N-[4-(dimethylamino)cyclohexyl]acrylamid, N-[4-(dimethylamino)cyclohexyl]methacrylamid etc.

Geeignete Monomere M3) sind im Wesentlichen hydrophile, nichtionische Monomere. Dazu zählen z. B. N-Vinylamide, wie N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinylpropionamid etc. Bevorzugt wird N-Vinylformamid eingesetzt.

Geeignete Monomere M3) sind weiterhin N-Vinyllactame und deren Derivate, die z. B. einen oder mehrere C_1-C_6-Alkylsubstituenten, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl etc. aufweisen können. Dazu zählen z. B. N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinyl-5-methyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl-5-ethyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl-6-methyl-2-piperidon, N-Vinyl-6-ethyl-2-piperidon, N-Vinyl-7-methyl-2-caprolactam, N-Vinyl-7-ethyl-2-caprolactam etc.

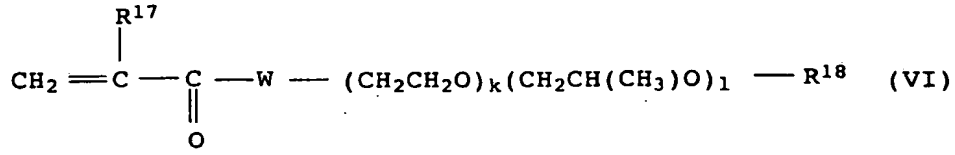
Geeignete Monomere M3) sind weiterhin primäre Amide der zuvor genannten α,β-ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren, wie Acrylamid, Methacrylamid, Ethacrylamid etc.

Geeignete Monomere M3) sind weiterhin vinyl- und allylsubstituierte heteroaromatische Verbindungen, wie 2- und 4-Vinylpyridin, -Allylpyridin, und bevorzugt N-Vinylheteroaromaten, wie N-Vinylimidazol, N-Vinyl-2-methylimidazol etc.

Geeignete Monomere M3) sind weiterhin die Ester α,β-ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Crotonsäure etc., mit C_1-C_{30}-Alkandiolen. Dazu zählen z. B. 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxyethylethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxybutylacrylat, 3-Hydroxybutylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, 4-Hydroxybutylmethacrylat, 6-Hydroxyhexylacrylat, 6-Hydroxyhexylmethacrylat, 3-Hydroxy-2-ethylhexylacrylat, 3-Hydroxy-2-ethylhexylmethacrylat

etc. Vorzugsweise werden Hydroxyethylacrylat und Hydroxyethylmethacrylat eingesetzt. Geeignete Monomere e) sind auch die Ester der zuvor genannten Säuren mit Triolen und Polyolen, wie z. B. Glycerin, Erythrit, Pentaerythrit, Sorbit etc.

Geeignete Verbindungen M3) sind weiterhin Polyetheracrylate der allgemeinen Formel VI



(VI)

worin
die Reihenfolge der Alkylenoxideinheiten beliebig ist,
k und l unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 50 stehen, wobei die Summe aus k und l mindestens 5 beträgt,
R^{17} für Wasserstoff oder C_1- bis C_8-Alkyl steht, und
R^{18} für Wasserstoff oder C_1- bis C_6-Alkyl steht,
W für O oder NR^{19} steht, wobei R^{19} für Wasserstoff, C_1- bis C_8-Alkyl oder C_5- bis C_8-Cycloalkyl steht.

Bevorzugt handelt es sich bei den Polyetheracrylaten M3) um Verbindungen der allgemeinen Formel VI, worin die Summe aus k und l für eine ganze Zahl von 5 bis 70, bevorzugt 6 bis 50, steht.

In der Formel VI steht R^{17} bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl oder n-Hexyl, insbesondere für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl.

Vorzugsweise steht R^{18} in der Formel VI für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, n-Pentyl oder n-Hexyl.

Vorzugsweise steht W in der Formel VI für O oder NH.

Geeignete Polyetheracrylate M3) sind z. B. die Polykondensationsprodukte der zuvor genannten α,β-ethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren und deren Säurechloriden, -amiden und Anhydriden mit Polyetherolen. Geeignete Polyetherole können leicht durch Umsetzung von Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid und/oder Epichlorhydrin mit einem Startermolekül, wie Wasser oder einem kurzkettigen Alkohol R^{16}-OH hergestellt werden. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischung einge-

setzt werden. Die Polyetheracrylate M3) können allein oder in Mischungen zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Polymere verwendet werden.

Nach einer ersten bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polymere wenigstens ein erfindungsgemäßes Urethan(meth)acrylat, wie zuvor beschrieben, wenigstens eine im Wesentlichen hydrophobe, nichtionische Verbindung M1) und wenigstens eine ionogene bzw. ionische Verbindung M2) eingebaut. Gegebenenfalls können diese Polymere zusätzlich wenigstens eine weitere Verbindung der Komponente M3) einpolymerisiert enthalten.

Vorzugsweise enthält das Polymer

- 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 35 Gew.-%, wenigstens eines erfindungsgemässen Urethan(meth)acrylats,

- 40 bis 75 Gew.-%, bevorzugt 45 bis 73 Gew.-%, wenigstens einer Komponente M1),

- 10 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 18 bis 30 Gew.-%, wenigstens einer Komponente M2),

- 0 bis 30 Gew.-%, wenigstens einer Komponente M3),

einpolymerisiert.

Besonders bevorzugt sind Polymere, die

- 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 35 Gew.-%, wenigstens eines erfindungsgemässen Urethan(meth)acrylats ,

- 40 bis 75 Gew.-%, bevorzugt 45 bis 73 Gew.-%, wenigstens einer Komponente M1), die ausgewählt ist unter linearen und verzweigten C_1- bis C_6-Alkyl(meth)acrylaten, C_1- bis C_6-Alkyl(meth)acrylamiden und Gemischen davon,

- 10 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 18 bis 30 Gew.-%, wenigstens einer α,β-ethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäure M2), bevorzugt Acrylsäure, Methacrylsäure und Gemische davon,

- 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 25 Gew.-% wenigstens einer Komponente M3),

einpolymerisiert enhalten.

Besonders bevorzugt sind weiterhin Polymere, die

- 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 35 Gew.-%, wenigstens eines erfindungsgemässen Urethan(meth)acrylats,

- 40 bis 75 Gew.-%, bevorzugt 45 bis 73 Gew.-%, wenigstens einer Komponente M1), die ausgewählt ist unter linearen und verzweigten C_1- bis C_6-Alkyl(meth)acrylaten, C_1- bis C_6-Alkyl(meth)acrylamiden und Gemischen davon,

- 10 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 18 bis 30 Gew.-%, wenigstens einer Komponente M2), die ausgewählt ist unter Estern der zuvor genannten, α,β-ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit C_2- bis C_{12}-Aminoalkoholen, welche am Aminstickstoff C_1- bis C_8-dialkyliert sind, Amiden der zuvor genannten α,β-ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit Diaminen, die eine tertiäre und ein primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen, und Mischungen davon,

- 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 25 Gew.-% wenigstens einer Komponente M3),

einpolymerisiert enhalten.

Nach einer weiteren bevorzugten bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polymere wenigstens ein erfindungsgemäßes Urethan(meth)acrylat, wie zuvor beschrieben und wenigstens eine im Wesentlichen hydrophile, nichtionische Verbindung M3) eingebaut. Gegebenenfalls können diese Polymere zusätzlich wenigstens eine weitere Verbindung, die ausgewählt ist unter den Verbindungen der Komponenten M1) und/oder M2) einpolymerisiert enthalten.

Vorzugsweise enthält das Polymer

- 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 35 Gew.-%, wenigstens eines erfindungsgemässen Urethan(meth)acrylats,

- 0 bis 50 Gew.-% wenigstens einer Komponente M1),

- 0 bis 20 Gew.-%, wenigstens einer Komponente M2),

- 25 bis 80 Gew.-%, wenigstens einer Komponente M3),

einpolymerisiert.

Besonders bevorzugt sind Polymere, die

- 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 35 Gew.-%, wenigstens eines erfindungsgemässen Urethan(meth)acrylats,

- 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 45 Gew.-%, wenigstens einer Komponente M1), die ausgewählt ist unter linearen und verzweigten C_1- bis C_6-Alkyl(meth)acrylaten, C_1- bis C_6-Alkyl(meth)acrylamiden und Gemischen davon,

- 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 18 Gew.-%, wenigstens einer Komponente M2), die ausgewählt ist unter Estern der zuvor genannten, α,β-ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit C_2- bis C_{12}-Aminoalkoholen, welche am Aminstickstoff C_1- bis C_8-dialkyliert sind, Amiden der zuvor genannten α,β-ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit Diaminen, die eine tertiäre und ein primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen, und Mischungen davon,

- 25 bis 80 Gew.-%, wenigstens einer Komponente M3), die ausgewählt ist unter N-Vinyllactamen und deren Derivaten, bevorzugt N-Vinylpyrrolidon und/oder N-Vinylcaprolactam,

einpolymerisiert enthalten.

Vorzugsweise enthalten die Polymere als Komponente M1) mindestens ein lineares C_1- bis C_6-Alkyl(meth)acrylat und/oder -acrylamid, insbesondere n-Butyl(meth)acrylat und/oder n-Butyl(meth)acrylamid, und mindestens ein verzweigtes C_1- bis C_6-Alkyl(meth)acrylat und/oder -acrylamid, insbesondere tert.-Butyl(meth)acrylat und/oder tert.-Butyl(meth)acrylamid, einpolymerisiert.

Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäßen Polymere als Komponente M2) wenigstens eine Verbindung mit mindestens einer anionogenen und/oder anionischen Gruppe pro Molekül auf. Die Säurezahl dieser Polymere liegt dann bevorzugt in einem Bereich von 30 bis 190 mg KOH/g.

Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäßen Polymere als Komponente M2) wenigstens eine Verbindung mit mindestens einer kationogenen und/oder kationischen Gruppe pro Molekül auf. Bevorzugt liegt die

Aminzahl bzw. die quaternäre Ammoniumzahl der erfindungsgemäßen Polymere dann in einem Bereich von etwa 30 bis 190 mg KOH/g.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere erfolgt durch radikalische Polymerisation nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren. Dazu zählt die radikalische Polymerisation in Masse, Emulsion, Suspension und in Lösung, vorzugsweise die Emulsions- und Lösungspolymerisation. Die Mengen an zu polymerisierenden Verbindungen, bezogen auf Lösungs- bzw. Dispergiermittel, werden dabei im Allgemeinen so gewählt, dass etwa 30 bis 80 Gew.-% Lösungen, Emulsionen oder Dispersionen erhalten werden. Die Polymerisationstemperatur beträgt in der Regel 30 bis 120 °C, bevorzugt 40 bis 100 °C. Das Polymerisationsmedium für die Lösungspolymerisation kann sowohl nur aus einem organischen Lösungsmittel als auch aus Mischungen aus Wasser und mindestens einem wassermischbaren, organischen Lösungsmittel bestehen. Bevorzugte organische Lösungsmittel sind z. B. Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Ketone, wie Aceton und Methylethylketonen, Tetrahydrofuran etc. Die Lösungspolymerisation kann sowohl als Batchprozess als auch in Form eines Zulaufverfahrens, einschließlich Monomerenzulauf, Stufen- und Gradientenfahrweise, durchgeführt werden. Bevorzugt ist im Allgemeinen das Zulaufverfahren, bei dem man gegebenenfalls einen Teil des Polymerisationsansatzes vorlegt, auf die Polymerisationstemperatur erhitzt und anschließend den Rest des Polymerisationsansatzes, üblicherweise über einen oder auch mehrere, räumliche getrennte Zuläufe, kontinuierlich, stufenweise oder unter Überlagerung eines Konzentrationsgefälles unter Aufrechterhaltung der Polymerisation der Polymerisationszone zuführt.

Als Initiatoren für die radikalische Polymerisation werden übliche Peroxo- oder Azoverbindungen eingesetzt. Dazu zählen z.B. Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, Di-tert.-butylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.-butylperoxy)hexan, aliphatische oder cycloaliphatische Azoverbindungen, z. B. 2,2'-Azobis(isobutyronitril), 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril), 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril), 1,1'-Azobis(1-cyclohexancarbonitril), 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril, 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure) und deren Alkalimetall- und Ammoniumsalze, z. B. das Natriumsalz, Dimethyl-2,2'-azobisisobutyrat, 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan], 2,2'-Azobis(2-amidinopropan) und die Säureadditionssalze der beiden zuletzt genannten Verbindungen, z. B. die Dihydrochloride.

Ferner kommen als Initiatoren Wasserstoffperoxid, Hydroperoxide in Kombination mit Reduktionsmitteln und Persalze in Frage. Geeignete Hydroperoxide sind beispielsweise t-Butylhydroperoxid,

t-Amylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid und Pinanhydroperoxid jeweils in Kombination mit beispielsweise einem Salz der Hydroxymethansulfinsäure, einem Eisen (II)-Salz oder Ascorbinsäure. Geeignete Persalze sind insbesondere Alkalimetallperoxidisulfate.

Die verwendete Initiatormenge, bezogen auf die Monomere, liegt im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 0,1 bis 2 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der zu polymerisierenden Monomere.

Die K-Werte der resultierenden Copolymerisate liegen vorzugsweise in einem Bereich von etwa 15 bis 90, bevorzugt 20 bis 70, insbesondere 25 bis 60 (1 gew.-%ige Lösung in Ethanol). Zur Erzielung des gewünschten K-Wertes kann, insbesondere bei der Emulsions- oder Suspensionspolymerisation, der Einsatz eines Reglers angebracht sein. Als Regler eignen sich beispielsweise Aldehyde, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd und Isobutyraldehyd, Ameisensäure, Ammoniumformiat, Hydroxylammoniumsulfat und Hydroxylammoniumphosphat. Weiterhin können Regler eingesetzt werden, die Schwefel in organisch gebundener Form enthalten, wie Di-n-butylsulfid, Di-n-octylsulfid, Diphenylsulfid etc., oder Regler, die Schwefel in Form von SH-Gruppen enthalten, wie n-Butylmercaptan, n-Hexylmercaptan oder n-Dodecylmercaptan. Geeignet sind auch wasserlösliche, schwefelhaltige Polymerisationsregler, wie beispielsweise Hydrogensulfite und Disulfite. Weiterhin eignen sich als Regler Allylverbindungen, wie Allylalkohol oder Allylbromid, Benzylverbindungen, wie Benzylchlorid oder Alkylhalogenide, wie Chloroform oder Tetrachlormethan.

Gewünschtenfalls setzt man der Polymerlösung im Anschluss an die Polymerisationsreaktion einen oder mehrere Polymerisationsinitiatoren zu und erhitzt die Polymerlösung, z. B. auf die Polymerisationstemperatur oder auf Temperaturen oberhalb der Polymerisationstemperatur, um die Polymerisation zu vervollständigen. Geeignet sind die oben angegebenen Azoinitiatoren, aber auch alle anderen üblichen, für eine radikalische Polymerisation in wässriger Lösung geeignete Initiatoren, beispielsweise Peroxide, Hydroperoxide, Peroxodisulfate, Percarbonate, Peroxoester und Wasserstoffperoxid. Hierdurch wird die Polymerisationsreaktion zu einem höheren Umsatz, wie z. B. von 99,9 %, geführt. Die bei der Polymerisation entstehenden Lösungen können gegebenenfalls durch ein dem Stand der Technik entsprechendes Trocknungsverfahren in feste Pulver überführt werden. Bevorzugte Verfahren sind beispielsweise die Sprühtrocknung, die Sprühwirbelschichttrocknung, die Walzentrocknung und die Bandtrocknung. Ebenfalls anwendbar sind die Gefriertrocknung und die Gefrierkonzentrierung. Gewünschtenfalls kann das Lösungsmittel auch durch übliche Methoden, z. B. Destil-

lation bei verringertem Druck, teilweise oder vollständig entfernt werden.

Nach einer geeigneten Ausführungsform handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Polymeren um nichtionische Polymere.

Nach einer weiteren geeigneten Ausführungsform handelt es sich bei den erfindungsgemäßen wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polymeren um anionische bzw. anionogene Polymere. Die Säuregruppen der Polymere können mit einer Base teilweise oder vollständig neutralisiert werden. In aller Regel weisen die erhaltenen Salze der Polymere eine bessere Wasserlöslichkeit oder Dispergierbarkeit in Wasser auf als die nicht neutralisierten Polymere. Als Base für die Neutralisation der Polymere können Alkalimetallbasen wie Natronlauge, Kalilauge, Soda, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat und Erdalkalimetallbasen wie Calciumhydroxyd, Calciumoxid, Magnesiumhydroxyd oder Magnesiumcarbonat sowie Ammoniak und Amine verwendet werden. Geeignete Amine sind z. B. C_1-C_6-Alkylamine, bevorzugt n-Propylamin und n-Butylamin, Dialkylamine, bevorzugt Diethylpropylamin und Dipropylmethylamin, Trialkylamine, bevorzugt Triethylamin und Triisopropylamin, C_1-C_6-Alkyldiethyanolamine, bevorzugt Methyl- oder Ethyldiethanolamin und Di-C_1-C_6-Alkylethanolamine. Besonders für den Einsatz in Haarbehandlungsmitteln haben sich zur Neutralisation der Säuregruppen enthaltenden Polymere 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 2-Amino-2-ethylpropan-1,3-diol, Diethylaminopropylamin und Triisopropanolamin bewährt. Die Neutralisation der Säuregruppen enthaltenden Polymere kann auch mit Hilfe von Mischungen mehrerer Basen vorgenommen werden, z. B. Mischungen aus Natronlauge und Triisopropanolamin. Die Neutralisation kann je nach Anwendungszweck partiell z. B. zu 5 bis 95 %, vorzugsweise 30 bis 95 %, oder vollständig, d. h. zu 100 % erfolgen.

Nach einer weiteren geeigneten Ausführungsform handelt es sich bei den erfindungsgemäßen wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polymeren um kationische bzw. kationogene Polymere. Die Amingruppen bzw. protonierte oder quaternisierte Amingruppen enthaltenden Polymere sind aufgrund ihrer kationischen Gruppen im Allgemeinen leicht in Wasser oder Wasser/Alkohol-Gemischen löslich oder zumindest ohne Zuhilfenahme von Emulgatoren dispergierbar. Geladene kationische Gruppen lassen sich aus den vorliegenden tertiären Aminstickstoffen entweder durch Protonierung, z. B. mit Carbonsäuren, wie Milchsäure, oder Mineralsäuren, wie Phosphorsäure, Schwefelsäure und Salzsäure, oder durch Quaternisierung, z. B. mit Alkylierungsmitteln, wie C_1- bis C_4-Alkylhalogeniden oder -sulfaten, erzeugen. Beispiele solcher Alkylierungsmit-

tel sind Ethylchlorid, Ethylbromid, Methylchlorid, Methylbromid, Dimethylsulfat und Diethylsulfat.

Nach einer weiteren geeigneten Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Polymere sowohl Säuregruppen als auch Aminogruppen aufweisen. Der Betrag der Differenz aus Säuregruppen und Aminogruppen ($|\Delta SZ-AZ|$) liegt dabei vorzugsweise in einem Bereich von etwa 15 bis 150, bevorzugt 30 bis 100. Säurezahl und Aminzahl sind dabei jeweils als mg KOH/g Prüfsubstanz definiert.

Wird bei der Herstellung der Polyurethane ein wassermischbares organisches Lösungsmittel eingesetzt, so kann dieses im Anschluss durch übliche, dem Fachmann bekannte Verfahren, z. B. durch Destillation bei vermindertem Druck, entfernt werden. Vor dem Abtrennen des Lösungsmittels kann dem Polyurethan zusätzlich Wasser zugegeben werden. Nach Ersatz des Lösungsmittels durch Wasser erhält man eine Lösung oder Dispersion des Polymers, aus der, falls gewünscht, das Polymer in üblicher Weise gewonnen werden kann, z. B. durch Sprühtrocknung.

Die erfindungsgemäßen Polymere weisen Siloxangruppen auf. Vorzugsweise beträgt der auf das Gesamtgewicht der eingebauten Komponenten bezogene Siloxangehalt etwa 0,05 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 25 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 20 Gew.-%. Ihre K-Werte (gemessen nach E. Fikentscher, Cellulose-Chemie 13 (1932), S. 58-64, an einer 1%igen Lösung in Ethanol) liegen im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 15 bis 90, bevorzugt 20 bis 60. Ihre Glasübergangstemperatur beträgt im Allgemeinen mindestens 0 °C, bevorzugt mindestens 20 °C, insbesondere bevorzugt mindestens 25 °C und speziell mindestens 30 °C. Weisen die erfindungsgemäßen Polymere zwei oder mehrere Glasübergangstemperaturen auf, so liegt wenigstens eine davon in dem angegebenen Bereich. Bevorzugt liegt/liegen die andere(n) dann unterhalb des zuvor angegebenen Temperaturbereichs.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polymeren, die ausgewählt sind unter

- erfindungsgemässen Polymeren, die wenigstens ein siloxangruppenhaltiges Urethan(meth)acrylaten und wenigstens ein radikalisch polymerisierbares, α,β-ethylenisch ungesättigtes Monomer M) einpolymerisiert enthalten, wie zuvor beschrieben,

- Polymeren, die wenigstens ein siloxangruppenfreies Urethan(meth)acrylaten und wenigstens ein radikalisch polymerisierbares, α,β-ethylenisch ungesättigtes Monomer M) einpolyme-

risiert enthalten, wobei das siloxangruppenfreie Urethan(meth)acrylat die Komponenten a), b) und c), wie zuvor definiert und gegebenenfalls wenigstens eine weitere Komponente, die ausgewählt ist unter den Komponenten e), f), und g), wie zuvor definiert, eingebaut enthält,

und Mischungen davon, in der Haarkosmetik, bevorzugt als Festigerpolymer in Haarsprays, Schaumfestigern, Haarmousse, Haargel und Schampoos, in der Hautkosmetik, bevorzugt in Cremes, pigmenthaltigen Hautkosmetika und wachshaltigen Hautkosmetika, in der Pharmazie, bevorzugt in Beschichtungsmitteln oder Bindemitteln für feste Arzneiformen, sowie in Beschichtungsmitteln für die Textil-, Papier-, Druck-, Leder- und Klebstoffindustrie.

Neben den erfindungsgemässen Polymeren eignen sich vorzugsweise auch siloxangruppenfreie Polymere und Mischungen von siloxangruppenhaltigen und siloxangruppenfreien Polymeren für die Verwendung in der Haarkosmetik, bevorzugt als Festigerpolymer in Haarsprays, Schaumfestigern, Haarmousse, Haargel und Schampoos.

Zur Herstellung von siloxangruppenfreien wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polymeren wird wenigstens ein siloxangruppenfreies Urethan(meth)acrylat und wenigstens ein radikalisch polymerisierbares, α,β-ethylenisch ungesättigtes Monomer M) einer radikalischen Copolymerisation unterzogen. Geeignete Polymerisationsverfahren sind die üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren. Dazu zählen die zuvor für die Herstellung der erfindungsgemässen Polymere beschriebenen.

Die Herstellung geeigneter radikalisch polymerisierbarer, siloxangruppenfreier Urethan(meth)acrylate erfolgt, wie zuvor für die Herstellung der erfindungsgemässen siloxangruppenhaltigen Urethan(meth)acrylate beschrieben. Dabei wird auf den Einsatz siloxangruppenhaltiger Komponenten d) verzichtet. Zur Herstellung geeignete bzw. bevorzugte Komponenten a), b), c), e), f) und g) sind die zuvor entsprechend genannten.

Vorzugsweise ist das Monomer M) ausgewählt unter den zuvor beschriebenen Monomeren M1), M2), M3) und Mischungen davon.

Bevorzugt verwendet man die siloxangruppenfreien Polymere in Haarbehandlungsmitteln, wie Schaumfestigern, Haarmousse, Haargel, Schampoos und insbesondere Haarsprays. Geeignete Komponenten und deren Einsatzmengen zur Formulierung von Haarbehandlungsmitteln sind die im Folgenden für Haarbehandlungsmittel auf Basis der erfindungsgemäßen siloxangruppenhaltigen Polymere genannten.

Die erfindungsgemäßen siloxangruppenhaltigen Polymere und die zuvor beschriebenen siloxangruppenfreien Polymere sind als Hilfsmittel in der Kosmetik und Pharmazie, insbesondere als oder in Beschichtungsmittel(n) für keratinhaltige Oberflächen (Haar, Haut und Nägel) und als Überzugsmittel und/oder Bindemittel für feste Arzneiformen brauchbar. Außerdem sind sie als oder in Beschichtungsmittel(n) für die Textil-, Papier-, Druck-, Leder- und Klebstoffindustrie brauchbar. Sie sind insbesondere in der Haarkosmetik brauchbar. Die zuvor genannten Polymere können auch in Cremes und als Tablettenüberzugmittel und Tablettenbindemittel verwendet werden. Sie eignen sich auch als Bindemittel und Klebemittel für kosmetische Produkte, z. B. bei der Herstellung stiftförmiger kosmetischer Produkte, wie Deostifte, Schminkstifte etc.

Die erfindungsgemäßen siloxangruppenhaltigen Polymere und die zuvor beschriebenen siloxangruppenfreien Polymere eignen sich vorzugsweise für die Verwendung in der Hautkosmetik, bevorzugt in Cremes, pigmenthaltigen Hautkosmetika und wachshaltigen Hautkosmetika.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein kosmetisches oder pharmazeutisches Mittel, das die erfindungsgemäßen Polymere enthält. Im Allgemeinen enthält das Mittel die Polymere in einer Menge im Bereich von 0,2 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen Mittel eignen sich insbesondere als Beschichtungsmittel für keratinhaltige Oberflächen (Haar, Haut und Nägel). Die in ihnen eingesetzten, gegebenenfalls neutralisierten bzw. quaternisierten Verbindungen sind wasserlöslich oder wasserdispergierbar. Sind die in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Verbindungen wasserdispergierbar, können sie in Form von wässrigen Mikrodispersionen mit Teilchendurchmessern von üblicherweise 1 bis 250 nm, bevorzugt 1 bis 150 nm, zur Anwendung gebracht werden. Die Feststoffgehalte der Präparate liegen dabei üblicherweise in einem Bereich von etwa 0,5 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 12 Gew.-%. Diese Mikrodispersionen benötigen in der Regel keine Emulgatoren oder Tenside zu ihrer Stabilisierung.

Bevorzugt können die erfindungsgemäßen Mittel in Form eines Haarbehandlungsmittels, wie Schaumfestiger, Haarmousse, Haargel, Schampoo und insbesondere in Form eines Haarsprays vorliegen. Zur Anwendung als Haarfestiger sind dabei Mittel bevorzugt, die Polyurethane enthalten, die wenigstens eine Glasübergangstemperatur $T_g \geq 20$ °C, bevorzugt ≥ 30 °C, aufweisen. Der K-Wert dieser Polymere liegt vorzugsweise in einem Bereich von 23 bis 90, insbesondere

25 bis 60. Der Siloxangehalt dieser Polymere beträgt im Allgemeinen 0,05 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingebauten Komponenten.

Vorzugsweise handelt es sich um Haarbehandlungsmittel. Diese liegen üblicherweise in Form einer wässrigen Dispersion oder in Form einer alkoholischen oder wässrig-alkoholischen Lösung vor. Beispiele geeigneter Alkohole sind Ethanol, Propanol, Isopropanol etc.

Weiter enthalten die erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel im Allgemeinen übliche kosmetische Hilfsstoffe, beispielsweise Weichmacher, wie Glycerin und Glykol; Emollienzien; Parfüms; UV-Absorber; Farbstoffe; antistatische Mittel; Mittel zur Verbesserung der Kämmbarkeit; Konservierungsmittel; und Entschäumer.

Wenn die erfindungsgemäßen Mittel als Haarspray formuliert sind, enthalten sie eine ausreichende Menge eines Treibmittels, beispielsweise einen niedrigsiedenden Kohlenwasserstoff oder Ether, wie Propan, Butan, Isobutan oder Dimethylether. Als Treibmittel sind auch komprimierte Gase brauchbar, wie Stickstoff, Luft oder Kohlendioxid. Die Menge an Treibmittel kann dabei gering gehalten werden, um den VOC-Gehalt nicht unnötig zu erhöhen. Sie beträgt dann im Allgemeinen nicht mehr als 55 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels. Gewünschtenfalls sind aber auch höhere VOC-Gehalte von 85 Gew.-% und darüber möglich.

Die zuvor beschriebenen Polyurethane können auch in Kombination mit anderen Haarpolymeren in den Mitteln zur Anwendung kommen. Solche Polymere sind insbesondere:

- nicht-ionische, wasserlösliche bzw. wasserdispergierbare Polymere oder Oligomere, wie Polyvinylcaprolactam, z. B. Luviskol Plus (BASF), oder Polyvinylpyrrolidon und deren Copolymere, insbesondere mit Vinylestern, wie Vinylacetat, z. B. Luviskol VA 37 (BASF); Polyamide, z. B. auf Basis von Itaconsäure und aliphatischen Diaminen; Polyvinylalkohol;

- amphotere oder zwitterionische Polymere, wie die unter den Bezeichnungen Amphomer® (Delft National) erhältlichen Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere sowie zwitterionische Polymere, wie sie beispielsweise in den deutschen Patentanmeldungen DE 39 29 973, DE 21 50 557, DE 28 17 369 und DE 37 08 451 offenbart sind. Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Acrylsäure- bzw. -Methacrylsäure-Copolymerisate und deren Alkali- und Ammoniumsalze sind bevorzugte

zwitterionische Polymere. Weiterhin geeignete zwitterionische Polymere sind Methacroylethylbetain/Methacrylat-Copolymere, die unter der Bezeichnung Amersette® (AMERCHOL) im Handel erhältlich sind, und Copolymere aus Hydroxyethylmethacrylat, Methylmethacrylat, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat und Acrylsäure (Jordapon®);

- anionische Polymere, wie Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Resyn® (NATIONAL STARCH), Luviset® (BASF) und Gafset® (GAF) im Handel sind, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, erhältlich beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviflex® (BASF). Ein bevorzugtes Polymer ist das unter der Bezeichnung Luviflex® VBM-35 (BASF) erhältliche Vinylpyrrolidon/Acrylat-Terpolymer, Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.Butylacrylamid-Terpolymere, die beispielsweise unter der Bezeichnung Ultrahold® strong (BASF) vertrieben werden, sowie Luvimer® (BASF, Terpolymer aus t-Butylacrylat, Ethylacrylat und Methacrylsäure), oder

- kationische (quaternisierte) Polymere, z. B. kationische Polyacrylatcopolymere auf Basis von N-Vinyllactamen und deren Derivaten (N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam etc.) sowie übliche kationische Haarconditionerpolymere, z. B. Luviquat® (Copolymer aus Vinylpyrrolidon und Vinylimidazoliummethochlorid), Luviquat® Hold (Copolymerisat aus quaternisiertem N-Vinylimidazol, N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylcaprolactam), Merquat® (Polymer auf Basis von Dimethyldiallylammoniumchlorid), Gafquat® (quaternäre Polymere, die durch Reaktion von Polyvinylpyrrolidon mit quaternären Ammoniumverbindungen entstehen), Polymer JR (Hydroxyethylcellulose mit kationischen Gruppen), Polyquaternium-Typen (CTFA-Bezeichnungen) etc.;

- nichtionische, siloxanhaltige, wasserlösliche oder -dispergierbare Polymere, z. B. Polyethersiloxane, wie Tegopren® (Fa. Goldschmidt) oder Belsil® (Fa. Wacker);

- Haarpolymere auf Naturbasis, wie Chitosan, Casein, Cellulosederivate, etc.

Die erfindungsgemäßen Polymere können als Mischung mit einem anderen amidgruppenhaltigen Haarpolymer eingesetzt. Dazu zählen z. B. die in der DE-A-42 25 045 beschriebenen Polyurethane, die zuvor beschriebenen Vinylpyrrolidon/Acrylat-Terpolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.-Butylacrylamid-Terpolymere (z. B. Ultrahold®strong der BASF AG), die zuvor beschriebenen amidgruppenhaltigen amphoteren Polymere (z. B. Amphomer®) und insbesondere Copolymerisate, die einen Anteil an amidgruppenhaltigen Mo-

nomeren, wie N-Vinyllactamen, von mindestens 30 Gew.-% aufweisen (z. B. Luviskol®plus und Luviskol®VA37 der BASF AG).

Die erfindungsgemäßen Polymere können auch als Mischung mit einem anderen, siloxangruppenhaltigen Haarpolymer eingesetzt werden, vorzugsweise siloxangruppenhaltigen Polyurethanen.

Die anderen Haarpolymere sind vorzugsweise in Mengen bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels enthalten.

Ein bevorzugtes Haarbehandlungsmittel enthält:

a) 0,5 bis 20 Gew.-% mindestens eines, in Wasser löslichen oder dispergierbaren, erfindungsgemäßen Polymers,

b) 30 bis 99,5 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 99 Gew.-%, eines Lösungsmittels, ausgewählt unter Wasser und wassermischbares Lösungsmitteln, bevorzugt C_2- bis C_5-Alkoholen, insbesondere Ethanol, und Mischungen davon,

c) 0 bis 70 Gew.-% eines Treibmittels, vorzugsweise Dimethylether,

d) 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines von a) verschiedenen, in Wasser löslichen oder dispergierbaren Haarpolymers,

e) 0 bis 0,3 Gew.-% mindestens eines wasserunlöslichen Silicons,

f) 0 bis 1 Gew.-% mindestens eines nichtionischen, siloxanhaltigen, in Wasser löslichen oder dispergierbaren Polymers,

sowie übliche Zusatzstoffe.

Das erfindungsgemäße Mittel kann als Komponente d) mindestens ein anderes, in Wasser lösliches oder dispergierbares Haarpolymer enthalten. Der Anteil dieser Komponente beträgt dann im Allgemeinen etwa 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels. Bevorzugt können dabei wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polyurethane eingesetzt werden, die Siloxangruppen einpolymerisiert enthalten.

Das erfindungsgemäße Mittel kann als Komponente e) mindestens ein wasserunlösliches Silicon, insbesondere ein Polydimethylsiloxan, z. B. die Abil®-Typen der Fa. Goldschmidt, enthalten. Der Anteil dieser Komponente beträgt dann im Allgemeinen etwa 0,0001 bis

0,2 Gew.-%, bevorzugt 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

Das erfindungsgemäße Mittel kann als Komponente f) mindestens ein nichtionisches, siloxanhaltiges, wasserlösliches oder -dispergierbares Polymer, insbesondere ausgewählt unter den zuvor beschriebenen Polyethersiloxanen, enthalten. Der Anteil dieser Komponente beträgt dann im Allgemeinen etwa 0,001 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

Das erfindungsgemäße Mittel kann zusätzlich gegebenenfalls einen Entschäumer, z. B. auf Silicon-Basis, enthalten. Die Menge des Entschäumers beträgt im Allgemeinen bis zu etwa 0,001 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Mittels.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Haarbehandlungsmittel, enthaltend:

a) 0,5 bis 20 Gew.-% mindestens eines in Wasser löslichen oder dispergierbaren Polymers, das wenigstens ein siloxangruppenfreies Urethan(meth)acrylat und wenigstens ein radikalisch polymerisierbares, α,β-ethylenisch ungesättigtes Monomer M) einpolymerisiert enthält, wobei das siloxangruppenfreie Urethan(meth)acrylat die Komponenten a), b) und c), wie in Anspruch 1 definiert und gegebenenfalls wenigstens eine weitere Komponente, die ausgewählt ist unter den Komponenten e), f), und g), wie in Anspruch 2 definiert, eingebaut enthält,
b) 30 bis 99,5 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 99 Gew.-%, wenigstens eines Lösungsmittels, ausgewählt unter Wasser, wassermischbaren Lösungsmittel und Mischungen davon,
c) 0 bis 70 Gew.-% eines Treibmittels,
d) 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines von a) verschiedenen, in Wasser löslichen oder dispergierbaren Haarpolymers,
e) 0 bis 0,3 Gew.-% mindestens eines wasserunlöslichen Silicons,
f) 0 bis 1 Gew.-% mindestens eines nichtionischen, siloxanhaltigen, in Wasser löslichen oder dispergierbaren Polymers.

Geeignete Polymere a), die wenigstens ein siloxangruppenfreies Urethan(meth)acrylaten und wenigstens ein radikalisch polymerisierbares, α,β-ethylenisch ungesättigtes Monomer M) einpolymerisiert enthalten und Verfahren zu ihrer Herstellung sind die bereits zuvor beschriebenen. Geeignete Komponenten b), c), d), e) und f) sind ebenfalls die zuvor für die erfindungsgemässen Mittel auf Basis siloxangruppenhaltiger Polymere genannten. Auf die Ausführungen zu den erfindungsgemässen Mitteln auf Basis siloxangruppenhaltiger Polymere wird vollständig Bezug genommen.

Die erfindungsgemäßen Mittel besitzen den Vorteil, dass sie einerseits den Haaren die gewünschte Festigkeit verleihen und andererseits die Polymere leicht auswaschbar (redispergierbar) sind. Darüber hinaus lassen sich Haarbehandlungsmittel mit einem in VOC-Gehalt von weniger als 85 Gew.-%, bevorzugt weniger als 60 Gew.-%, und auch rein wässrige Formulierungen herstellen, selbst wenn sie als Haarspray formuliert sind.

Die Erfindung wird anhand der folgenden, nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

Urethan(meth)acrylatherstellung

Zur Herstellung der Urethan(meth)acrylate der folgenden Tabelle 1, die hydroxylgruppenhaltige Komponenten eingebaut enthalten (Beispiel 2: Neopentylglykol, Beispiel 4: Dimethylolpropansäure) wurde in einem Vierhalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer, Rückflusskühler und einer Vorrichtung für das Arbeiten unter Stickstoff ausgestattet war, die hydroxylgruppenhaltige Komponente in einer Menge nach Tabelle 1 in Aceton (Feststoffgehalt der resultierenden Reaktionslösung ca. 80%) vorgelegt und unter Rühren auf eine Temperatur von 60 °C erhitzt. Anschließend wurde unter Rühren Isophorondiisocyanat in einer Menge nach Tabelle 1 zugetropft, wobei die Reaktionstemperatur anstieg. Bei Rückfluss wurde das Reaktionsgemisch dann so lange gerührt, bis der Isocyanatgruppengehalt des Gemisches praktisch konstant blieb und anschließend unter Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt. Dann gab man bei einer Temperatur von etwa 30 °C ein Polysiloxandiamin (M_n = 900 g/mol, Tegomer® A Si 2122 der Fa. Goldschmidt) und tert.-Butylaminoethylmethacrylat (in Form einer 50 gew.-%-igen Lösung in Aceton) in einer Menge nach Tabelle 1 zu den wie zuvor beschrieben hergestellten Polyurethanpräpolymeren. Die Mischung wurde dann noch weitere 20 Minuten bei etwa 50 °C gerührt und anschließend ein Polyethylenglykoldiamin (O,O'-Bis(2-aminopropyl)polyethylenglykol 800, M_n = 900 g/mol der Fa. Fluka, in Form einer 70 %-igen Lösung in Ethanol) zugesetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch weitere 30 Minuten bei 30 °C gerührt.

Zur Herstellung der Urethan(meth)acrylate, die keine hydroxylgruppenhaltigen Komponenten eingebaut enthalten (Beispiele 1, 3 und 5) wurde ein Gemisch aus einem Polysiloxandiamin (Beispiele 1 und 3: M_n = 900 g/mol; Beispiel 5: M_n = 2800 g/mol), tert.-Butylaminoethylmethacrylat (in Form einer 50 gew.-%-igen Lösung in Aceton) und gegegebenenfalls N-Methyldipropylentriamin (Beispiel 3) in einer Menge nach Tabelle 1, in der zuvor beschriebenen Appara-

tur, vorgelegt und unter Rühren auf etwa 30 °C erhitzt. Dann wurde unter Rühren Isophorondiisocyanat in einer Menge nach Tabelle 1 zugetropft, und anschließend das Reaktionsgemisch bei einer Temperatur von etwa 30 °C so lange gerührt, bis der Isocyanatgruppengehalt praktisch konstant blieb. Dann wurde ein Polyethylenglykoldiamin ebenfalls in einer Menge nach Tabelle 1 bei Raumtemperatur zugegeben und das Reaktionsgemisch noch weitere 30 Minuten bei etwa 30 °C gerührt. Abschließend wurde das Reaktionsgemisch in allen Fällen mit Ethanol auf 50 Gew.-% verdünnt.

Tabelle 1

Bsp. Nr.	Polysiloxandiamin I[1] [mol]	Polysiloxandiamin II[2] [mol]	PEGDA[3] [mol]	NPG[4] [mol]	MADPTA[5] [mol]	DMPA[6] [mol]	tBAEMA[7] [mol]	IDPI[8] [mol]
1	1	-	4,5	-	-	-	1	6
2	1	-	3,5	1	-	-	1	6
3	1	-	3,5	-	1	-	1	6
4	1	-	3,5	-	-	1	1	6
5	-	0,5	5	-	-	-	1	6

1) Polysiloxandiamin, M_n = 900 g/mol (Tegomer® A-Si 2122 der Fa. Goldschmidt)
2) Polysiloxandiamin, M_n = 2800 g/mol (Tegomer® A-Si 2322 der Fa. Goldschmidt)
3) O,O'-Bis(2-aminopropyl)polyethylenglykol 800, M_n = 900 g/mol (Fa. Fluka)
4) Neopentylglykol
5) N-Methyldipropylentriamin
6) Dimethylolpropansäure
7) tert.-Butylaminoethylmethacrylat
8) Isophorondiisocyanat

Beispiel 6

Urethan(meth)acrylatherstellung in Ethanol

Zur Herstellung eines Urethan(meth)acrylates mit Harnstoffgruppen wurde in einem Vierhalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer, Rückflusskühler und einer Vorrichtung für das Arbeiten unter Stickstoff ausgestattet war, ein Gemisch aus einem Polysiloxanamin (M_n = 2000 g/mol, Aminzahl ca. 28 (entsprechend 0,04 Mol Aminogruppen), MAN® 00078 der Fa. Hüls) und 80 g Ethanol vorgelegt. Bei einer Temperatur von etwa 20°C wurden unter Rühren 133

g (ca. 0,6 mol) Isophorondiisocyanat zugetropft und das Reaktionsgemisch anschliessend noch weitere 20 Minuten bei Umgebungstemperatur gerührt. Dann gab man 7,4 g (0,04 mol) tert.-Butylaminoethylmethacrylat gelöst in 100 g Ethanol und anschliessend ein Gemisch aus 315 g (0,35 mol) O,O'-Bis(2-aminopropyl)polyethylenglykol 800 (M_n = 900 g/mol der Fa. Fluka) und 33,5 g (0,23 mol) N-Methyldipropylentriamin gelöst in 400 g Ethanol zu. Dabei wurde eine Reaktionstemperatur von höchstens 40°C eingehalten. Das Reaktionsgemisch wurde noch weitere 30 Minuten bei etwa 40°C gerührt und abschliessend filtriert. Es wurde eine klare, farblose 30%ige ethanolische Lösung eines harnstoffgruppenhaltigen Produkts erhalten.

Analog der Reaktionsvorschrift aus Beispiel 6 können die Urethan(meth)acrylate mit Harnstoffgruppen der zuvor beschriebenen Beispiele 1, 3 und 5 hergestellt werden.

Beispiele 7 bis 29

Zulauf 1: 220 g Monomerengemisch nach Tabelle 2

Zulauf 2: 0,5 g tert.-Butylperpivalat
100 g Ethanol

Zulauf 3: 1,5 g tert.-Butylperpivalat
82 g Ethanol

In einer Rührapparatur mit Rückflusskühler und zwei separaten Zulaufvorrichtungen wurden unter Stickstoffatmosphäre 44 g Zulauf 1 und 12 g Zulauf 2 in 120 g Ethanol vorgelegt und unter Rühren auf etwa 80 °C erwärmt. Nach dem Anpolymerisieren, erkennbar an einer beginnenden Viskositätserhöhung, wurde der Rest von Zulauf 1 innerhalb von 4 Stunden und der Rest von Zulauf 2 innerhalb von 5 Stunden zugegeben, wobei die Innentemperatur auf etwa 70 bis 80 °C gehalten wurde. Anschließend ließ man noch 2 Stunden bei einer Temperatur von etwa 75 bis 80 °C nachreagieren und gab dann Zulauf 3 innerhalb von 2 Stunden zu. Nach dem Ende der Zugabe wurde noch ca. 4 Stunden bei dieser Temperatur nachpolymerisiert. Anschließend wurden die säuregruppenhaltigen Polymerisate mit einer Base nach Tabelle 2 und die amingruppenhaltigen Polymerisate mit einer Säure neutralisiert. Die K-Werte und Neutralisationsgrade der Polymere sind ebenfalls in Tabelle 2 angegeben.

Polymere auf Basis nichtionischer Komponenten oder auf Basis von Urethan(meth)acrylaten, die bereits neutralisierte bzw. quaternisierte Gruppen tragen, können im Allgemeinen direkt zur Formulierung von Haarpräparaten eingesetzt werden.

Tabelle 2

Bsp. Nr.	Urethan(meth)-acrylat aus Bsp. Nr. [Gew.-%]	TBA[1] [Gew.-%]	MAS[2] [Gew.-%]	DMAPMA[3] [Gew.-%]	VP[4] [Gew.-%]	VCap[5] [Gew.-%]	Neutralisationsmittel (-grad)	K-Wert[7]
7	(1) 10	65	25	-	-	-	AMP[6] (95%)	43,7
8	(1) 20	60	20	-	-	-	AMP (95%)	41,9
9	(1) 30	52	18	-	-	-	AMP (95%)	38,9
10	(2) 10	65	25	-	-	-	AMP (100%)	45,3
11	(3) 10	65	25	-	-	-	AMP (100%)	46,0
12	(4) 10	65	25	-	-	-	AMP (95%)	40,1
13	(5) 10	65	25	-	-	-	AMP (100%)	42,8
14	(4) 25	55	20	-	-	-	AMP (100%)	39,6

15	(1) 10	55	25	10	-	-	AMP (100%)	38,3
16	(1) 10	40	-	15	35	-	H_3PO_4 (50%)	37,9
17	(1) 20	-	-	10	35	35	H_3PO_4 (50%)	45,2
18	(2) 30	-	-	10	35	25	H_3PO_4 (50%)	41,0
19	(3) 30	-	-	-	35	35	H_3PO_4 (30%)	39,0
20	(3) 30	-	-	-	-	70	H_3PO_4 (30%)	42,0

1) tert.-Butylacrylat
2) N,N-Dimethylaminopropylmethacrylamid
3) Methacrylsäure
4) Vinylpyrrolidon
5) Vinylcaprolactam
6) 2-Amino-2-methylpropanol
7) gemessen als 1 %-ige Lösung in Ethanol

Fortsetzung Tabelle 2

Bsp. Nr.	Urethan(meth)-acrylat aus Bsp. Nr. [Gew.-%]	TBA[1] [Gew.-%]	n-BA[8]	NTBAM[9]	MAS[2] [Gew.-%]	DMAPMA[3] [Gew.-%]	VP[4] [Gew.-%]	VCap[5] [Gew.-%]	Neutralisationsmittel (-grad)	K-Wert[7]
21	(1) 10	30	35	-	25	-	-	-	AMP[6] (95%)	41,3
22	(1) 10	-	45	20	25	-	-	-	AMP (95%)	43,7
23	(6) 10	22	45	-	23	-	-	-	AMP (95%)	44,1
24	(6) 10	-	55	12	23	-	-	-	AMP (95%)	45,0
25	(1) 10	20	20	-	-	15	-	35	H_3PO_4 (50%)	38,9
26	(1) 10	-	20	20	-	12	-	38	H_3PO_4 (50%)	37,5
27	(6) 10	40	-	-	-	15	-	35	H_3PO_4 (50%)	40,2

28	(6) 10	20	20	-	-	12	-	38	H_3PO_4 (50%)	42,1	
29	(6) 10	-	20	20	-	15	-	35	H_3PO_4 (50%)	43,0	

8) n-Butylacrylat
9) N-(tert.-Butyl)acrylamid

Anwendungstechnische Beispiele

Beispiele 30 bis 52
Aerosol-Haarspray-Formulierungen mit einem VOC-Gehalt von 97 Gew.-%:

Polymer gemäß Beispiel 7-29	3,00	Gew.-%
Ethanol	62,00	Gew.-%
Dimethylether	34,96	Gew.-%
Parfüm, Zusatzstoffe	q.s.	

Beispiele 53 bis 75
Kompakte Aerosol-Haarspray-Formulierungen mit einem VOC-Gehalt von 90 Gew.-%:

Polymer gemäß Beispiel 7-29	10,00	Gew.-%
Ethanol	55,00	Gew.-%
Dimethylether	34,96	Gew.-%
Parfüm, Zusatzstoffe	q.s.	

Beispiele 76 bis 98
Haarspray-Formulierungen mit einem VOC-Gehalt von 80 Gew.-%:

Polymer gemäß Beispiel 7-29	5,00	Gew.-%
Ethanol	45,00	Gew.-%
Wasser	15,00	Gew.-%
Dimethylether	34,96	Gew.-%
Parfüm, Zusatzstoffe	q.s.	

Beispiele 99 bis 121
Haarspray-Formulierungen mit einem VOC-Gehalt von 55 Gew.-%:

Polmer gemäß Beispiel 7-29	3,00	Gew.-%
Ethanol	20,00	Gew.-%
Wasser	42,00	Gew.-%
Dimethylether	34,96	Gew.-%
Parfüm, Zusatzstoffe	q.s.	

Beispiele 122 bis 137
Pump-Haarspray-Formulierungen mit einem VOC-Gehalt 55 Gew.-%:

Polymer gemäß Beispiel 8, 9, 14, 17-29	10,00	Gew.-%
Wasser	37,00	Gew.-%
Ethanol	55,00	Gew.-%

Parfüm, Zusatzstoffe	q.s.

Beispiele 138 bis 160

Schaum-Conditioner	:[Gew.-%]
Polymer 7-29 (25%ige wässrige Lösung	20,00
Cremophor® A[10]	0,20
Comperlan® KD[11]	0,10
Wasser	69,70
Propan/Butan	9,96
Parfüm, Konservierungsmittel	q.s.

10) CTFA-Name: Ceteareth 25, Fa. BASF AG, Umsetzungsprodukt aus Fettalkohol und Ethylenoxid

11) CTFA-Name: Coamide DEA, Fa. Henkel, Kokosfettsäureamid

Zur Herstellung der Schaum-Conditioner werden die Komponenten eingewogen und unter Rühren gelöst. Anschließend werden sie in einen Spender abgefüllt und das Treibgas zugesetzt.

Beispiele 161 bis 183

Conditioner-Shampoo:		[Gew.-%]
A)	Texapon® NSO 28%ig[12]	50,00
	Comperlan® KD	1,00
	Polymer 1-14 (25%ige wässrige Lösung	20,00
	Parfümöl	q.s.
B)	Wasser	27,5
	Natriumchlorid	1,5
	Konservierungsmittel	q.s.

12) Natriumlaurylsulfat, Fa. Henkel

Zur Herstellung der Conditioner-Shampoos werden die Komponenten A) und B) getrennt eingewogen und unter Mischen gelöst. Dann wird Phase B) langsam unter Rühren zu Phase A) gegeben.

Beispiele für Anwendungen in der Hautkosmetik

Beispiele 184 bis 206

O/W-Cremes

Ölphase:	Gew.-%	CTFA-Name:
Cremophor® A6 (BASF AG)	3,5	Ceteareth-6 (Stearylalkohol-Ethoxylat)
Cremophor® A25 (BASF AG)	3,5	Ceteareth-25 (Fettalkohol-Ethoxylat)
Glycerinmonostearat s.e.	2,5	Glycerylstearate
Paraffinöl	7,5	
Cetylalkohol	2,5	
Luvitol® EHO (BASF AG)	3,2	Cetearyloctanoat
Vitamin-E-acetate	1,0	Tocopherylacetat
Nip-Nip®, Nipa Laboratories Ltd., USA	0,1	Methyl- und Propyl-4-hydroxybenzoate (7:3)

Wasserphase:	Gew.-%	
Polymer 7-29	1,5	
Wasser	73,6	
1,2-Propylenglykol	1,0	Propylenglykol
Germall II, Sutton Laboratories Inc., USA	0,1	Imidazolidinylharnstoff

Zur Herstellung der Cremes werden die Komponenten für Öl- und Wasserphase getrennt eingewogen und bei 80 °C homogenisiert. Dann gibt man die Wasserphase langsam unter Rühren zu der Ölphase. Anschließend lässt man unter Rühren auf Raumtemperatur abkühlen.

Beispiele 207 bis 229
O/W-Lotions

Ölphase:	Gew.-%	CTFA-Name:
Cremophor® A6 (BASF AG)	2,0	Ceteareth-6 (Stearylalkohol-Ethoxylat)
Cremophor® A25 (BASF AG)	2,0	Ceteareth-25 (Fettalkohol-Ethoxylat)
Glycerinmonostearat s.e.	6,0	Glycerylstearate
Paraffinöl	0,9	Paraffinöl
Tegiloxan® 100	0,1	Dimethicone (Polydimethylsiloxan)
Cetylalkohol	1,5	Cetylalkohol
Luvitol® EHO (BASF AG)	12,0	Cetearyloctanoat
Vitamin-E-acetate	0,4	Tocopherylacetat
Nip-Nip®, Nipa Laboratories Ltd., USA	0,1	Methyl- und Propyl-4-hydroxybenzoate (7:3)

Wasserphase:	Gew.-%	
Polymer 7-29	1,0	
Wasser	73,4	
1,2-Propylenglykol	1,0	Propylenglykol
Germall II, Sutton Laboratories Inc., USA	0,1	Imidazolidinylharnstoff

Zur Herstellung der O/W-Lotionen werden die Komponenten für Öl- und Wasserphase getrennt eingewogen und bei 80 °C homogenisiert. Dann gibt man die Wasserphase langsam unter Rühren zu der Ölphase. Anschließend lässt man unter Rühren auf Raumtemperatur abkühlen.

183/

Patentansprüche

1. Radikalisch polymerisierbare, siloxangruppenhaltige Urethan(meth)acrylate, die

a) wenigstens eine Verbindung, die mindestens ein aktives Wasserstoffatom und mindestens eine radikalisch polymerisierbare, α,β-ethylenisch ungesättigte Doppelbindung pro Molekül enthält,

b) wenigstens ein Diisocyanat,

c) wenigstens eine Verbindung, die zwei aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthält,

d) wenigstens eine Verbindung, die mindestens ein aktives Wasserstoffatom und mindestens eine Siloxangruppe pro Molekül enthält,

eingebaut enthalten, und die Salze davon.

2. Urethan(meth)acrylate nach Anspruch 1, die zusätzlich wenigstens eine Komponente, die ausgewählt ist unter

e) Verbindungen, die zwei oder mehrere aktive Wasserstoffatome und mindestens eine ionogene und/oder ionische Gruppe pro Molekül enthalten,

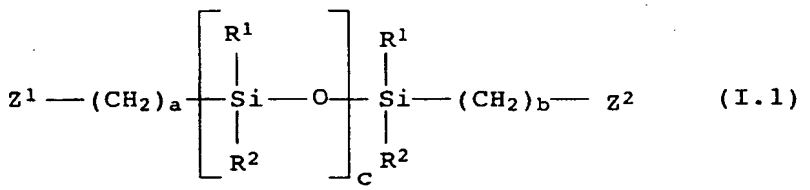
f) einwertigen Alkoholen, Aminen mit einer primären oder sekundären Aminogruppe, aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Monoisocyanaten und Mischungen davon,

g) α,β-ethylenisch ungesättigten Verbindungen, die zusätzlich wenigstens eine Isocyanatgruppe pro Molekül enthalten,

und Mischungen davon, eingebaut enthalten.

3. Urethan(meth)acrylate nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei die Komponente d) ausgewählt ist unter:

- Polysiloxanen der allgemeinen Formel I.1



(I.1)

worin

a und b unabhängig voneinander für 2 bis 8 stehen,

c für 3 bis 100 steht,

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für C_1- bis C_8-Alkyl, Benzyl oder Phenyl stehen,

Z^1 und Z^2 unabhängig voneinander für OH, NHR^3 oder einen Rest der Formel II

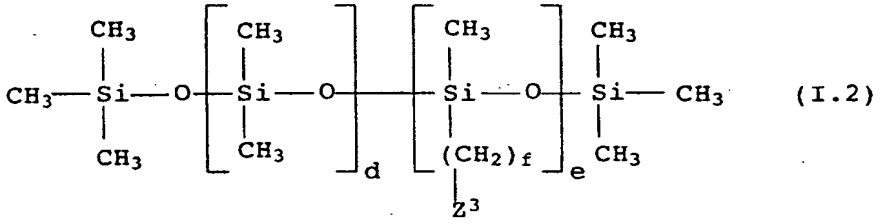
$$-O-(CH_2CH_2O)_v(CH_2CH(CH_3)O)_w-H \qquad (II)$$

stehen, wobei

in der Formel II die Reihenfolge der Alkylenoxideinheiten beliebig ist und
v und w unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 200 stehen, wobei die Summe aus v und w > 0 ist,

R^3 für Wasserstoff, C_1- bis C_8-Alkyl oder C_5- bis C_8-Cycloalkyl steht;

- Polysiloxanen der allgemeinen Formel I.2



(I.2)

worin
die Reihenfolge der Siloxaneinheiten beliebig ist,

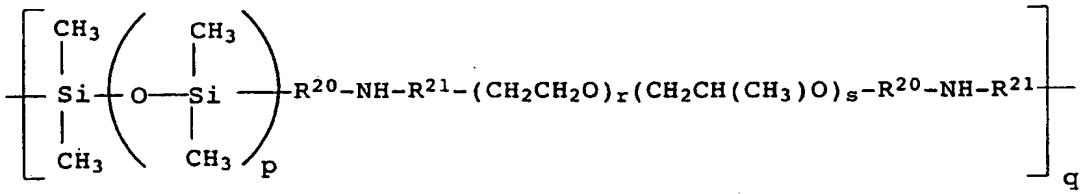
d und e unabhängig voneinander für 0 bis 100 stehen, wobei die Summe aus d und e mindestens 2 ist,

f für eine ganze Zahl von 2 bis 8 steht,

Z^3 für OH, NHR^3 oder einen Rest der Formel II steht,

wobei R^3 für Wasserstoff, C_1- bis C_8-Alkyl, C_5- bis C_8-Cycloalkyl oder einen Rest der Formel $-(CH_2)_u-NH_2$ steht, wobei u für eine ganze Zahl von 1 bis 10 steht,

- Polysiloxanen mit sich wiederholenden Einheiten der allgemeinen Formel I.3

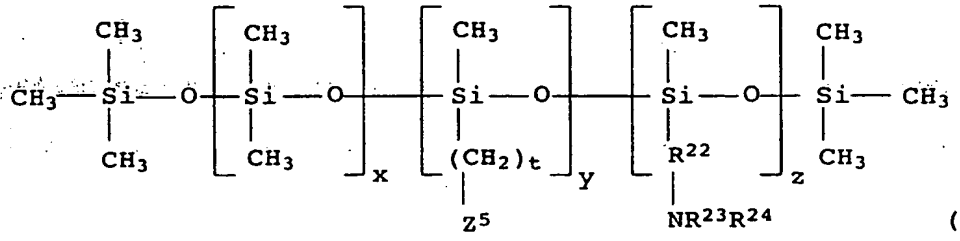


(I.3)

worin

p für eine ganze Zahl von 0 bis 100 steht,
q für eine ganze Zahl von 1 bis 8 steht,
R^{20} und R^{21} unabhängig voneinander für C_1- bis C_8-Alkylen stehen,
die Reihenfolge der Alkylenoxideinheiten beliebig ist und
r und s unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 200 stehen, wobei die Summe aus r und s > 0 ist,

- Polysiloxanen der allgemeinen Formel I.4



(I.4)

worin

R^{22} für einen C_1- bis C_8-Alkylenrest steht,
R^{23} und R^{24} unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1- bis C_8-Alkyl oder C_5- bis C_8-Cycloalkyl stehen,
die Reihenfolge der Siloxaneinheiten beliebig ist,
x, y und z unabhängig voneinander für 0 bis 100 stehen,
wobei die Summe aus x, y und z mindestens 3 ist,

t für eine ganze Zahl von 2 bis 8 steht,

Z^5 für einen Rest der Formel VII

$$-(OCH_2CH_2)_i(OCH_2CH(CH_3))_j-R^{25} \qquad (VII)$$

steht, worin

die Reihenfolge der Alkylenoxideinheiten beliebig ist

und i und j unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 200 stehen, wobei die Summe aus i und j > 0 ist,

R^{25} für Wasserstoff oder einen C_1- bis C_8-Alkylrest steht,

und Mischungen davon.

4. Verfahren zur Herstellung eines Urethan(meth)acrylates mit Harnstoffgruppen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei man Komponenten a), c) und d) sowie gegebenenfalls e) und/oder f) einsetzt, deren aktive Wasserstoffatome im Wesentlichen in Form von primären und/oder sekundären Aminogruppen vorliegen, und diese mit wenigstens einer isocyanatgruppenhaltigen Komponente b) sowie gegebenenfalls f) und/oder g) in einem Lösungsmittel zur Reaktion bringt, das ausgewählt ist unter Wasser, C_1- bis C_4-Alkanolen und Gemischen davon.

5. Wasserlösliches oder wasserdispergierbares Polymer, das wenigstens ein Urethan(meth)acrylat nach einem der Ansprüche 1 bis 3 und wenigstens ein radikalisch polymerisierbares, α,β-ethylenisch ungesättigtes Monomer M) einpolymerisiert enthält.

6. Polymer nach Anspruch 5, wobei das Monomer M) ausgewählt ist unter

M1) im Wesentlichen hydrophoben, nichtionischen Verbindungen, bevorzugt Estern α,β-ethylenisch ungesättigter Mono- und/oder Dicarbonsäuren mit C_1-C_{30}-Alkanolen, Amiden α,β-ethylenisch ungesättigter Mono- und/oder Dicarbonsäuren mit Mono- und Di-C_1-C_{30}-alkylaminen, Estern von Vinylalkohol und Allylalkohol mit C_1-C_{30}-Monocarbonsäuren, Vinylethern, Vinylaromaten, Vinylhalogeniden, Vinylidenhalogeniden, C_2-C_8-Monoolefinen, nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen mit mindestens 2 konjugierten Doppelbindungen und Mischungen davon,

M2) Verbindungen mit einer radikalisch polymerisierbaren, α,β-ethylenisch ungesättigten Doppelbindung und mindestens einer ionogenen und/oder ionischen Gruppe pro Molekül,

M3) im Wesentlichen hydrophilen, nichtionischen Verbindungen, bevorzugt N-Vinylamiden, N-Vinyllactamen, primären Amiden α,β-ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren, vinyl- und allylsubstituierten heteroaromatischen Verbindungen, Estern α,β-ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit C_1-C_{30}-Alkandiolen, Estern und Amiden α,β-ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit C_2-C_{30}-Aminoalkoholen, die eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen, Polyetheracrylaten, und Mischungen davon,

und Mischungen davon.

7. Polymer nach einem der Ansprüche 5 oder 6, das

- 0,05 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 50 Gew.-%, wenigstens eines Urethan(meth)acrylats, wie in einem der Ansprüche 1 bis 3 definiert,

- 20 bis 99,95 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 99,9 Gew.-%, wenigstens einer Komponente M),

einpolymerisiert enthält.

8. Polymer nach einem der Ansprüche 5 bis 7, das

- 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 35 Gew.-%, wenigstens eines Urethan(meth)acrylats, wie in einem der Ansprüche 1 bis 3 definiert,

- 40 bis 75 Gew.-%, bevorzugt 45 bis 73 Gew.-%, wenigstens einer Komponente M1),

- 10 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 18 bis 30 Gew.-%, wenigstens einer Komponente M2),

- 0 bis 30 Gew.-%, wenigstens einer Komponente M3),

einpolymerisiert enthält.

9. Polymer nach einem der Ansprüche 5 bis 7, das

- 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 35 Gew.-%, wenigstens eines Urethan(meth)acrylats, wie in einem der Ansprüche 1 bis 3 definiert,

- 0 bis 50 Gew.-% wenigstens einer Komponente M1),

- 0 bis 20 Gew.-%, wenigstens einer Komponente M2),

- 25 bis 80 Gew.-%, wenigstens einer Komponente M3),

einpolymerisiert enthält.

10. Kosmetisches oder pharmazeutisches Mittel, bevorzugt in Form eines Haarbehandlungsmittels, das wenigstens ein Polymer nach einem der Ansprüche 5 bis 9 enthält.

11. Haarbehandlungsmittel nach Anspruch 10, enthaltend

a) 0,5 bis 20 Gew.-% mindestens eines in Wasser löslichen oder dispergierbaren Polymers, wie in einem der Ansprüche 5 bis 9 definiert,
b) 30 bis 99,5 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 99 Gew.-%, wenigstens eines Lösungsmittels, ausgewählt unter Wasser, wassermischbaren Lösungsmittel und Mischungen davon,
c) 0 bis 70 Gew.-% eines Treibmittels,
d) 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines von a) verschiedenen, in Wasser löslichen oder dispergierbaren Haarpolymers,
e) 0 bis 0,3 Gew.-% mindestens eines wasserunlöslichen Silicons,
f) 0 bis 1 Gew.-% mindestens eines nichtionischen, siloxanhaltigen, in Wasser löslichen oder dispergierbaren Polymers.

12. Haarbehandlungsmittel, enthaltend

a) 0,5 bis 20 Gew.-% mindestens eines in Wasser löslichen oder dispergierbaren Polymers, das wenigstens ein siloxangruppenfreies Urethan(meth)acrylat und wenigstens ein radikalisch polymerisierbares, α,β-ethylenisch ungesättigtes Monomer M) einpolymerisiert enthält, wobei das siloxangruppenfreie Urethan(meth)acrylat die Komponenten a), b) und c), wie in Anspruch 1 definiert und gegebenenfalls wenigstens eine weitere Komponente, die ausgewählt ist unter den Komponenten e), f), und g), wie in Anspruch 2 definiert, eingebaut enthält,

b) 30 bis 99,5 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 99 Gew.-%, wenigstens eines Lösungsmittels, ausgewählt unter Wasser, wassermischbaren Lösungsmittel und Mischungen davon,

c) 0 bis 70 Gew.-% eines Treibmittels,

d) 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines von a) verschiedenen, in Wasser löslichen oder dispergierbaren Haarpolymers,

e) 0 bis 0,3 Gew.-% mindestens eines wasserunlöslichen Silicons,

f) 0 bis 1 Gew.-% mindestens eines nichtionischen, siloxanhaltigen, in Wasser löslichen oder dispergierbaren Polymers.

13. Verwendung von wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polymeren, die ausgewählt sind unter

- Polymeren, wie in einem der Ansprüche 5 bis 9 definiert,

- Polymeren, die wenigstens ein siloxangruppenfreies Urethan(meth)acrylaten und wenigstens ein radikalisch polymerisierbares, α,β-ethylenisch ungesättigtes Monomer M) einpolymerisiert enthalten, wobei das siloxangruppenfreie Urethan(meth)acrylat die Komponenten a), b) und c), wie in Anspruch 1 definiert und gegebenenfalls wenigstens eine weitere Komponente, die ausgewählt ist unter den Komponenten e), f), und g), wie in Anspruch 2 definiert, eingebaut enthält,

und Mischungen davon, in der Haarkosmetik, bevorzugt als Festigerpolymer in Haarsprays, Schaumfestigern, Haarmousse, Haargel und Schampoos, in der Hautkosmetik, bevorzugt in Cremes, pigmenthaltigen Hautkosmetika und wachshaltigen Hautkosmetika, in der Pharmazie, bevorzugt in Beschichtungsmitteln oder Bindemitteln für feste Arzneiformen, sowie in Beschichtungsmitteln für die Textil-, Papier-, Druck-, Leder- und Klebstoffindustrie.

14. Verwendung der Polymere, wie in einem der Ansprüche 5 bis 9 definiert, als Hilfsmittel in der Kosmetik, bevorzugt in der Haarkosmetik, insbesondere als Festigerpolymer in Haarsprays, Schaumfestigern, Haarmousse, Haargel und Schampoos, in der Pharmazie, bevorzugt in Beschichtungsmitteln oder Bindemitteln für feste Arzneiformen, sowie in Beschichtungsmitteln für die Textil-, Papier-, Druck-, Leder- und Klebstoffindustrie.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr ..al Application No
PCT/EP 99/06234

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G77/388 C08G18/28 C08G18/67 C08F290/06 A61K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G C08F A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 274 699 A (STAUFFER WACKER SILICONE CORP) 20 July 1988 (1988-07-20) column 8, line 15 -column 12, line 15; claims 1,10	1-9
X	WO 97 38035 A (DSM NV ;JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD (JP); YAMAGUCHI YOSHIKAZU (J) 16 October 1997 (1997-10-16) page 23, line 7 - line 26; claims 6,8 page 8, line 17 -page 11, line 26	1-9
A	EP 0 408 311 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 16 January 1991 (1991-01-16) cited in the application claims 1-18	10-14

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
1 December 1999	09/12/1999

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Hoffmann, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter. nal Application No
PCT/EP 99/06234

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0274699 A	20-07-1988	US 4762887 A	09-08-1988
		AT 78500 T	15-08-1992
		AU 1027688 A	21-07-1988
		CA 1285688 A	02-07-1991
		DE 3780609 T	27-08-1992
		JP 63182325 A	27-07-1988
WO 9738035 A	16-10-1997	JP 9278850 A	28-10-1997
		AU 2309297 A	29-10-1997
		CA 2251037 A	16-10-1997
		EP 0892822 A	27-01-1999
EP 0408311 A	16-01-1991	DE 69028742 D	07-11-1996
		JP 2815684 B	27-10-1998
		JP 3128909 A	31-05-1991
		US 5480634 A	02-01-1996
		US 5166276 A	24-11-1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/06234

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G77/388 C08G18/28 C08G18/67 C08F290/06 A61K7/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G C08F A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 274 699 A (STAUFFER WACKER SILICONE CORP) 20. Juli 1988 (1988-07-20) Spalte 8, Zeile 15 -Spalte 12, Zeile 15; Ansprüche 1,10 ---	1-9
X	WO 97 38035 A (DSM NV ;JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD (JP); YAMAGUCHI YOSHIKAZU (J) 16. Oktober 1997 (1997-10-16) Seite 23, Zeile 7 - Zeile 26; Ansprüche 6,8 Seite 8, Zeile 17 -Seite 11, Zeile 26 ---	1-9
A	EP 0 408 311 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 16. Januar 1991 (1991-01-16) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-18 -----	10-14

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
1. Dezember 1999	09/12/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Hoffmann, K

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern ales Aktenzeichen
PCT/EP 99/06234

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0274699 A	20-07-1988	US 4762887 A	09-08-1988
		AT 78500 T	15-08-1992
		AU 1027688 A	21-07-1988
		CA 1285688 A	02-07-1991
		DE 3780609 T	27-08-1992
		JP 63182325 A	27-07-1988
WO 9738035 A	16-10-1997	JP 9278850 A	28-10-1997
		AU 2309297 A	29-10-1997
		CA 2251037 A	16-10-1997
		EP 0892822 A	27-01-1999
EP 0408311 A	16-01-1991	DE 69028742 D	07-11-1996
		JP 2815684 B	27-10-1998
		JP 3128909 A	31-05-1991
		US 5480634 A	02-01-1996
		US 5166276 A	24-11-1992

THIS PAGE BLANK (USPTO)